



HAL
open science

**ETUDE DES PHENOMENES DE CHARGE DES
MATERIAUX ISOLANTS SOUS FAISCEAU
D'ELECTRONS DE BASSE ENERGIE (200 eV - 30
keV)**

Delfin Braga

► **To cite this version:**

Delfin Braga. ETUDE DES PHENOMENES DE CHARGE DES MATERIAUX ISOLANTS SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS DE BASSE ENERGIE (200 eV - 30 keV). Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00004341

HAL Id: tel-00004341

<https://theses.hal.science/tel-00004341v1>

Submitted on 27 Jan 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : 7452

<p style="text-align: center;">UNIVERSITE PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY</p>

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

M. Delfin BRAGA

**Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants
sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV - 30 keV)**

Soutenue le 19 décembre 2003 devant la Commission d'examen

<i>Rapporteurs :</i>	M. Jean-Pierre GANACHAUD	<i>Professeur</i>
	M. Roger MORIN	<i>Directeur de recherche</i>
<i>Examineurs :</i>	M. Didier BLAVETTE	<i>Professeur</i>
	M. Bertrand POUMELLEC	<i>Directeur de recherche</i>
	M. Daniel SPANJAARD	<i>Directeur de recherche</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	M. Guy BLAISE	<i>Professeur</i>
<i>Invité :</i>	M. Laurent PHAM VAN	<i>Ingénieur CEA</i>

REMERCIEMENTS

J'adresse naturellement des remerciements tout particuliers ainsi que ma profonde reconnaissance au Professeur Guy Blaise, qui a dirigé cette thèse durant ces trois années. Ses grandes qualités scientifiques et humaines ont permis que ce travail puisse avancer rigoureusement, dans un esprit toujours amical.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse et notamment à mes rapporteurs, Monsieur Roger Morin et le Professeur Jean-Pierre Ganachaud.

Un grand merci à tous les membres du groupe "Ions" du Laboratoire de Physique des Solides, en particulier à Christiane Coudray, Marc Bernheim et Gilles Rouse. Un merci spécifique à Gilles pour sa disponibilité et toute son aide à la fois mécanique et informatique.

Je remercie également tous les membres du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces du CEA de Saclay et en particulier Jacques Cousty et tout son groupe pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu sur mon sujet. Un grand merci à Tristan Thomé sans lequel les expériences de microscopies en champ proches n'auraient pu avoir lieu.

Je remercie les membres du Laboratoire de Métallurgie de l'INSTN pour leur accueil chaleureux et amical lors des manips sur le microscope.

Merci également à Bertrand Poumellec du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide de l'Université d'Orsay pour toute son aide et son soutien.

Cette thèse n'aurait ni vu le jour ni abouti sans le soutien financier de deux sociétés. Tout d'abord, de l'ex-société Pixtech qui a financé le début de ma thèse, je remercie tous les membres du groupe "Spacers", en particulier Eric Compain. Merci également à Dorothée Martin de la société Saint Gobain Recherche qui a permis le financement de la fin de mon travail et sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir.

Enfin, je remercie du fond du cœur tous mes amis et ma famille pour leur soutien durant toutes ces années.

A mes grands-parents, à mes parents.

A Muriel, mon épouse.

RESUME

Les phénomènes de charge des isolants ont été étudiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage qui permet d'injecter de très faibles doses d'électrons dans une large gamme d'énergie et de mesurer simultanément l'émission électronique secondaire et la charge générée dans le matériau par influence. Les résultats obtenus ont permis de montrer que le rendement électronique secondaire est un bon moyen de caractériser l'état de charge d'un isolant et de classer ces matériaux en deux grandes classes selon leur capacité à relaxer les charges générées :

- Les "piégeurs", de fortes résistivités, piègent de manière stable les charges pendant des mois.
- Les "conductifs", de résistivités plus faibles, relaxent les charges plus ou moins rapidement selon la densité et la mobilité des charges intrinsèques au matériau.

Les résultats obtenus ont également montré que le paramètre fondamental qui contrôle la cinétique de charge des isolants est la densité de courant primaire J_0 . Pour les "piégeurs", différents régimes de charge (autorégulé, vieillissement, dégradation) fonction de la densité de courant J_0 et du domaine d'énergie considéré ont été observés. L'étude des "conductifs" a révélé l'existence d'un courant permanent au sein de ces matériaux, caractérisé par le rendement stationnaire σ_∞ qui permet de fixer la valeur limite de J_0 que peut supporter un "conductif" sans accumulation de charges.

Ces résultats ont permis de définir quel type de matériau devait être utilisé d'un point de vue électrique pour réduire voire annuler la déviation des électrons par les espaceurs des écrans plats à effet champ, mais aussi de mettre en place une nouvelle voie d'exploration du champ interne produit par polarisation thermique d'échantillons vitreux. Nous avons également développé une nouvelle voie d'exploration de l'évolution spatio-temporelle des charges piégées sur les isolants "piégeurs" grâce à l'utilisation d'un microscope à force électrostatique. Les premiers résultats montrent la grande stabilité des charges au sein de ces matériaux.

ABSTRACT

Charging phenomena of insulating materials were studied thanks to a scanning electron microscope which allows the injection of few electrons doses in a large domain of energies and the measurements of the secondary electron emission and the induced current created in the sample holder by the charges generated in the sample. The results shown that the secondary electron emission yield is a very sensitive parameter to characterise the charging state of an insulator and they allowed to class these materials in two groups relatively to their ability to relax the generated charges :

- The "trapping insulators", presenting high resistivities, in which the charges are trapped in a stable way during several months.
- The "conductive insulators", presenting lower resistivities than the "trapping" ones, in which the charges relaxation occurs more or less rapidly depending on the density and the mobility of intrinsic charges of the material.

The results shown that the fundamental parameter controlling the charging kinetic is the current density J_0 . For "trapping insulators", different regimes (self-regulated, ageing, degradation) function of current density J_0 and the domain of energy considered were observed. The study of "conductive insulators" revealed that a permanent current exist in these materials which is characterised by a steady state yield σ_∞ which fix the maximum value of J_0 withstanding by a "conductive" without charge accumulation beneath its surface. These results allowed to define what kind of materials should be used from an electrical angle to reduce indeed to cancel the deviation of electrons due to spacers in field emission displays, and also to introduce a new characterisation process of the internal field created by thermal poling in glasses samples. We also developed a new exploration way of spatial and time evolution of trapped charges in "trapping insulators" thanks to an electrostatic force microscope. Firsts results show the very high stability of trapped charges in these materials.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
I INTERACTIONS ELECTRON – MATIERE.....	15
I-1 PROFONDEUR DE PENETRATION DES ELECTRONS DANS LA MATIERE	15
I-2 LES DIFFERENTES EMISSIONS D'ELECTRONS	22
I-2.1 Emission d'électrons Auger et de photons X	23
I-2.2 Electrons rétrodiffusés	24
I-2.2.a Cas de cibles massives	24
I-2.2.b Cas des films minces supportés	27
I-2.2.c Variation avec l'angle d'incidence du faisceau primaire	29
I-2.3 Electrons secondaires	31
I-2.3.a Production et transport des électrons secondaires.....	31
I-2.3.b Variation du coefficient d'émission secondaire en fonction de l'énergie.....	32
I-2.3.c Influence de l'angle d'incidence sur le coefficient d'émission secondaire	33
I-2.4 Emission électronique secondaire totale.....	35
II INTERACTIONS ELECTRON – ISOLANT	37
II-1 PROPRIETES DES ISOLANTS	37
II-1.1 Qu'est ce qu'un isolant ?	37
II-1.2 Différences isolants / conducteurs.....	38
II-1.3 Localisation d'une charge dans un milieu parfaitement ordonné et pur	40
II-1.3.a Approche électrostatique	40
II-1.3.b Approche quantique.....	41
II-1.3.b.i Couplage avec le champ de polarisation électronique	41
II-1.3.b.ii Couplage avec le champ de polarisation ionique	42
II-1.3.b.iii Conduction polaronique	44
II-1.3.b.iv Lien de la bande polaronique avec la structure de bande	46
II-2 PHENOMENES DE LOCALISATION ET DE PIEGEAGE DES CHARGES	47
II-2.1 Auto-localisation des porteurs	47
II-2.2 Localisation due au désordre dans la bande de conduction.....	49

II-2.3	Localisation et piégeage sur les défauts et impuretés.....	52
II-3	DEPIEGEAGE.....	55
II-3.1	Dépiégeage thermique.....	55
II-3.2	Dépiégeage sous champ électrique.....	58
III	LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	63
III-1	HISTORIQUE.....	63
III-2	LE SEM PREDICTSCAN LEO 440.....	65
III-2.1	Alignement de la colonne du MEB LEO 440.....	66
III-2.2	Ajustement du courant du faisceau primaire.....	67
III-2.3	Surface irradiée et densité de courant.....	67
III-2.4	Dose injectée.....	71
III-2.5	Mesures du courant d'influence et de l'émission électronique secondaire	72
III-2.5.a	Mesure de l'émission électronique secondaire.....	72
III-2.5.b	Mesure de la charge générée dans l'échantillon.....	74
III-2.5.c	Complémentarité des deux détecteurs	76
III-2.5.d	Mesure du rendement électronique secondaire	80
IV	PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	83
IV-1	REPONSE D'UN ISOLANT DANS DES CONDITIONS STANDARDS D'INJECTION : FORTE DOSE ET FORTE DENSITE DE COURANT	83
IV-2	MESURE DE σ_0	87
IV-3	CINETIQUE DE CHARGE.....	91
IV-4	RESUME D'UNE EXPERIENCE	93
V	LES DIFFERENTS ISOLANTS	95
V-1	STABILITE DES CHARGES GENEREES DANS L'ISOLANT	96
V-2	REGIMES DE CHARGE DES ISOLANTS "PIEGEURS"	102
V-2.1	Régime autorégulé.....	102
V-2.2	Effet de la densité de courant	108
V-3	ETUDES DES ISOLANTS "CONDUCTIFS".....	116
V-3.1	Mise en évidence d'un courant permanent.....	116
V-3.2	Courant de fuite et courant permanent	120

V-3.3	Cinétique de charge des isolants "conductifs"	123
V-4	DISCUSSION SUR LES REGIMES DE CHARGE DES ISOLANTS "PIEGEURS" ET "CONDUCTIFS"	127
V-4.1	Régime autorégulé des isolants "piégeurs".....	127
V-4.2	Les effets de la densité de courant.....	129
V-4.2.a	Effets de la densité de courant dans les isolants "piégeurs"	130
V-4.2.b	Effets de la densité de courant dans les isolants "conductifs"	132
V-5	CONSIDERATIONS GENERALES.....	134
VI	APPLICATIONS.....	137
VI-1	LES ESPACEURS DANS LES ECRANS PLATS A EFFET DE CHAMP	137
VI-1.1	Problématique liée à l'utilisation des espaceurs dans les FED	138
VI-1.2	Charge des espaceurs.....	138
VI-1.2.a	Capacité de rétention de charges des espaceurs isolants	138
VI-1.2.b	Origine de la charge des espaceurs.....	142
VI-1.3	Cinétique de charge des matériaux constituant les futurs espaceurs	144
VI-1.3.a	Rôle du cœur.....	144
VI-1.3.b	Etudes des couches d'oxyde de chrome.....	146
VI-1.3.c	Etude en fonction de l'angle d'incidence	151
VI-1.4	Conclusion sur l'application FED.....	153
VI-2	SILICE POLARISEE	155
VI-2.1	Visualisation des zones polarisées.....	156
VI-2.2	Evolution du rendement électronique secondaire.....	156
VI-2.3	Discussion des résultats obtenus sur la silice polarisée.....	161
VI-3	VISUALISATION DES CHARGES PIEGEES STABLES	163
VI-3.1	La microscopie en champ proche	163
VI-3.1.a	Principe du mode non contact vibrant	164
VI-3.1.b	Détection des forces électrostatiques.....	164
VI-3.2	Localisation de la charge	166
VI-3.3	Stabilité des charges	168
	CONCLUSION.....	171

BIBLIOGRAPHIE	175
ANNEXES	179
ANNEXE 1. Détermination de $z_{0.5}$	179
ANNEXE 2. Energie potentielle du polaron	181
ANNEXE 3. Précision des mesures	183

INTRODUCTION

Les matériaux diélectriques, tels que les oxydes, entrent de plus en plus dans la fabrication de produits de haute valeur technologique associés à la câblerie, aux télécommunications, à la microélectronique... Mais le caractère fortement isolant de ces matériaux les rend très sensibles à des environnements de charges électriques. L'injection de telles particules au sein de ces matériaux est susceptible de produire des accumulations de charges qui peuvent avoir des conséquences catastrophiques sur la durée de vie des dispositifs. L'exemple le plus spectaculaire est le claquage électrique du matériau [1].

Les phénomènes de charge, connus depuis plus d'un siècle, ont longtemps été écartés car considérés comme une source d'artefacts au sein de nombreuses techniques d'analyse. En effet, la présence de charges au sein du matériau induit un champ électrique qui perturbe fortement les mesures. La métallisation de la surface est la technique la plus utilisée pour remédier aux effets de charge. Elle assure la neutralité électrique du système, par écrantage des charges piégées dans le matériau sous-jacent, et annule ainsi le potentiel de surface. Dans ces conditions, les phénomènes de charge ne sont que masqués et l'importante densité de charges accumulées dans le solide peut parfois créer des champs intenses proches du champ de rupture diélectrique du matériau.

Les nuisances apportées par les charges électriques ont cependant été mises à profit dans le cas de la microscopie électronique à balayage par le développement de la méthode du miroir électrostatique [2]. Cette méthode permet une étude locale des propriétés de piégeage des charges. Une expérience miroir est réalisée en deux étapes. Une première étape, dite d'implantation, consiste à injecter "ponctuellement" une charge négative dans la cible isolante grâce à un faisceau d'électrons de haute énergie. Lors de la seconde étape, la surface est sondée avec le même faisceau d'électrons dont l'énergie est plus faible. Le champ, créé par la distribution de charges, dévie le faisceau incident ce qui permet, en faisant varier l'énergie des électrons primaires, d'extraire certaines informations sur la charge piégée.

De nombreuses autres études sur les effets de charge observés dans un microscope à balayage ont été menées dans les conditions "classiques" d'observation : haute énergie des électrons primaires, fort courant et forte dose. Dès lors, on conçoit aisément qu'elles ne couvrent qu'une partie du problème, notamment sur le domaine d'énergie.

Ce travail a pour but d'étudier les phénomènes de charge des isolants sous un faisceau électronique de basse énergie comprise entre 200 eV et 30 keV et d'en dégager les paramètres pertinents qui régissent la cinétique de charge de ces matériaux.

Pour aborder ces phénomènes, nous rappellerons dans la première partie quelques aspects fondamentaux de l'interaction entre les électrons et la matière en général, qui seront exploités pour les matériaux étudiés.

La seconde partie décrira tout d'abord les propriétés générales et microscopiques des matériaux isolants avant d'aborder les fondements théoriques utiles au transport de charges dans ces matériaux. On insistera sur la localisation et le piégeage des porteurs de charge, en distinguant clairement ces deux processus, avant d'aborder les phénomènes de dépiégeage thermique et sous champ électrique.

Le microscope électronique à balayage utilisé est spécialement équipé pour une étude précise des effets d'irradiation des isolants électriques. La description de l'appareil équipé des systèmes de mesures des courants d'influence et secondaire fera l'objet de la troisième partie qui sera suivie par la présentation du protocole expérimental mis en place. Nous verrons alors, d'une part, qu'il est possible, à partir de paramètres d'injection correctement choisis, d'extraire de nos mesures une table complète des paramètres régissant la cinétique de charge des isolants et, d'autre part, que le rendement d'émission électronique secondaire est une grandeur pertinente de caractérisation de l'état de charge d'un matériau isolant. Une procédure spéciale a notamment été mise en place afin de déterminer correctement le rendement électronique secondaire intrinsèque des matériaux non chargés dont les valeurs trouvées dans la littérature sont souvent très dispersées.

Nous présenterons ensuite les résultats obtenus à partir de cette nouvelle méthodologie sur différents isolants. Un premier point sera fait sur la stabilité des charges générées dans l'échantillon ce qui permettra de classer les matériaux isolants en deux groupes : les isolants "piégeurs" qui piègent de manière stable les charges générées et les isolants "conductifs" qui les relaxent. Cette distinction entre isolants n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Les différents régimes de charge de ces deux classes de matériaux seront ensuite présentés puis discutés. On insistera sur les effets de la densité de

courant primaire, qui est le paramètre fondamental régissant la cinétique de charge des isolants.

Enfin nous montrerons que ces différents résultats permettent d'apporter des solutions innovantes aux fabricants d'écrans plats à effet de champ, confrontés au délicat problème de la charge des espaceurs. Nous verrons également que ces considérations permettent une nouvelle voie d'investigation de la distribution du champ électrique interne produit par polarisation thermique d'une silice. Enfin, un tout dernier point sera fait sur une approche nouvelle et innovante de la localisation des charges en surface des matériaux isolants par couplage du microscope électronique à balayage avec un microscope à force électrostatique.

I INTERACTIONS ELECTRON – MATIERE

Lorsque l'on désire connaître les propriétés d'un matériau, il est nécessaire de lui appliquer une contrainte ou une excitation. Dans le cadre de la microscopie électronique à balayage, cette réponse dépend de l'énergie E_0 et de l'intensité I_0 du faisceau primaire d'électrons. Dans ce premier chapitre, nous allons détailler les divers processus physiques qui interviennent lors de l'interaction électron-matière en présentant les principaux résultats que l'on peut trouver dans la littérature et les exploiter pour les matériaux étudiés.

I-1 Profondeur de pénétration des électrons dans la matière

Lorsque des électrons énergétiques pénètrent dans un échantillon, ils interagissent avec les atomes et sont diffusés soit d'une manière élastique, c'est-à-dire sans perte significative d'énergie, soit d'une manière inélastique et dans ce cas ils cèdent une partie de leur énergie au système, qui la relaxe ensuite sous différentes formes (émission d'électrons secondaires, de photons, excitations de plasmon ou de phonons...).

Tous ces processus prennent place dans un volume appelé "poire d'interaction" dont l'expansion latérale est principalement due aux processus élastiques déviant fortement les électrons de leur trajectoire, tandis que les processus inélastiques qui réduisent progressivement l'énergie moyenne des électrons, définissent leur profondeur de pénétration R . De nombreuses approches à la fois expérimentales et théoriques ont été développées dans le but de quantifier cette valeur R . Expérimentalement, la profondeur de pénétration des électrons R a été déduite de mesures du taux de transmission η_t au travers de films minces [3-8] ou encore de la méthode originale du "flying spot" au cours de laquelle on mesure la brillance de luminophores couverts d'une couche conductrice [9].

Pour des films minces de Al, Si, Cu, Ge et Al_2O_3 et des énergies primaires E_0 comprises entre 1 et 20 keV, Makhov [3] a établi que les courbes de transmission $\eta_t(x)$ peuvent être représentées par des fonctions de type exponentiel :

$$\eta_t(x) = \exp\left(-\left(\frac{x}{X_0}\right)^{p_0}\right) \quad (I.1)$$

où p_0 et X_0 sont des paramètres dépendant du matériau irradié. D'après cette expression, X_0 correspond à l'épaisseur de matériau pour laquelle $\eta_t(X_0) = 1/e$. La quantité x/X_0 est appelée "épaisseur réduite" et permet à cette expression d'avoir un caractère universel au regard de la transmission. X_0 peut être mis sous la forme :

$$X_0 = K_{1/e} E_0^n \quad (I.2)$$

où $K_{1/e}$ et n sont des constantes dépendant du matériau.

Fitting [7] a montré que le paramètre p_0 dépend également de l'énergie des électrons incidents E_0 et qu'il est d'autant plus faible que Z est élevé (figure I.1).

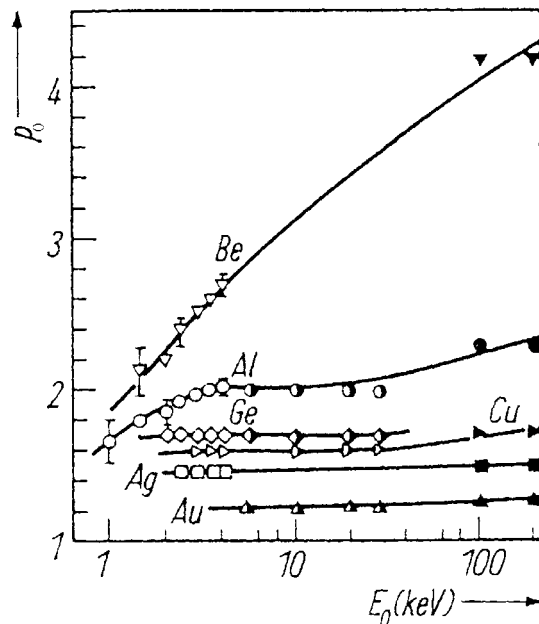


Figure I.1 : Variations du paramètre p_0 en fonction de E_0 pour divers Z d'après Fitting [7].

L'interprétation physique de p_0 relève des rapports d'efficacité des processus élastiques et inélastiques [10]. Pour une énergie donnée, p_0 tend vers 1 lorsque Z augmente car la diffusion élastique augmente et donc le nombre d'électrons traversant la couche augmente. A contrario, lorsque Z est petit, les processus inélastiques deviennent prépondérants et le nombre d'électrons stoppés dans la couche augmente. Le nombre d'électrons traversant la couche diminue alors et les valeurs de p_0 sont plus élevées. La nette diminution de p_0 observée pour les éléments légers quand E_0 décroît, traduit le fait que la section efficace élastique augmente plus rapidement dans ce cas que celle des processus inélastiques.

De l'expression (I.1), on tire aisément le parcours projeté des électrons R_η correspondant à l'épaisseur x traversée pour laquelle η_t a une valeur donnée :

$$R_\eta = X_0 |\ln \eta|^{1/p_0} \quad (I.3)$$

R_η maximal n'est pas observable car il correspond à une atténuation complète du faisceau. Ainsi, Fitting [7] définit un "parcours pratique" $R_{0.01}$ des électrons en prenant $\eta_t = 1\%$, ce qui correspond généralement à la précision de ce type de mesures.

La relation (I.3) peut alors être mise sous la forme :

$$R_\eta = C E_0^n \quad (I.4)$$

qui est la forme générale des expressions de pénétration des électrons dans la matière, avec n dépendant du domaine d'énergie considéré. C dépend également du domaine d'énergie considéré mais aussi de la densité ρ du matériau en variant en $\approx \rho^{-1}$, comme le montre la figure I.2.

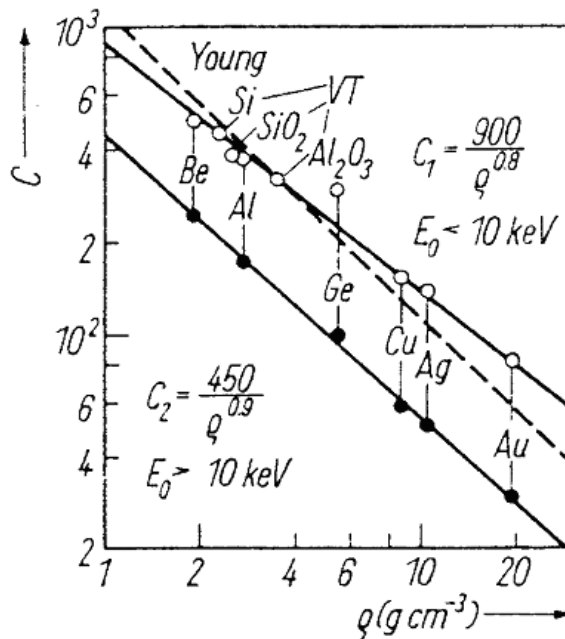


Figure I.2 : Variations du paramètre C de l'équation (I.4) en fonction de la densité ρ d'après Fitting [7]. Cercles vides : $E_0 < 10$ keV et cercles pleins $E_0 > 10$ keV.

On trouve dans la littérature de nombreuses expressions de la profondeur de pénétration R dont la forme générale est celle de la formule (I.4). Nous retiendrons ici quelques unes de ces expressions dont nous discuterons la validité par la suite.

Fitting [7] propose deux expressions de R fonction du domaine d'énergie considéré :

- Pour $E_0 < 10$ keV : $R_{0.01} = C E_0^n = 900 \rho^{-0.8} E_0^{1.3}$ (I.5.a)

- Pour $E_0 > 10$ keV : $R_{0.01} = C E_0^n = 450 \rho^{-0.9} E_0^{1.7}$ (I.5.b)

avec R en Å, ρ en g.cm^{-3} et E_0 en keV.

Feldman [9], grâce à sa méthode originale du "flying spot", montre que le paramètre n, tout comme C, de l'équation (I.4) est également fonction du matériau et propose alors la formule suivante, valable dans le domaine d'énergie 1-10keV :

$$R = C E^n = 250 \left(\frac{A}{\rho Z^{n/2}} \right) E_0^n \quad (\text{I.6})$$

avec $n = 1.2 / (1 - 0.29 \log_{10} Z)$, où R et E_0 sont exprimés respectivement en Å et en keV, A, ρ et Z étant respectivement la masse atomique moyenne, la densité exprimée en g.cm^{-3} et le numéro atomique.

Les principaux travaux sur la détermination théorique de la profondeur de pénétration des électrons ont été effectués par Kanaya et al [11,12,13]. A partir du simple potentiel d'interaction entre un électron et les atomes de la cible, ils développent un formalisme en accord avec la loi de Thomson-Whiddington [14,15], qui aboutit à la relation suivante, valable dans le domaine d'énergie 10-1000 keV :

$$R(\mu\text{m}) = C E_0^n = \frac{0.0276 A E_0^{5/3}}{\rho Z^{8/9}} \beta(E_0) \quad (\text{I.7})$$

où $\beta(E_0) = \frac{(1 + 0.978 \cdot 10^{-6} E_0)^{5/3}}{(1 + 1.957 \cdot 10^{-6} E_0)^{4/3}}$ et où Z est le numéro atomique, A la masse atomique

exprimée en g.mol^{-1} et ρ la densité exprimée en g.cm^{-3} . Le second terme relativiste $\beta(E_0)$ est souvent négligé dans la littérature car l'erreur commise sur le calcul de R sans ce terme n'est que de 1 % environ à $E_0 = 10$ keV et elle atteint 3.6 % pour $E_0 = 40$ keV. Ils affinent ensuite ce modèle [12,13] et proposent une expression similaire en détaillant les paramètres selon le domaine d'énergie :

$$R(\mu\text{m}) = C E_0^n = \frac{A E_0^{2/s}}{\lambda_s \pi 2^{2/s} a^{2-2/s} e^{4/s} N_a \rho Z} \quad (\text{I.8})$$

où e est la charge électrique ($1.60218 \cdot 10^{-19}$ C), $a = 0.8853 r_B Z^{-1/3}$ avec $r_B (= 0.0569$ nm) le rayon de Bohr, N_a est le nombre d'Avogadro ($N_a = 6.023 \cdot 10^{+23}$) et s et λ_s sont deux paramètres variant selon E_0 (tableau II.1).

Tableau I.1 : Variation des paramètres s et λ selon le domaine d'énergie.

s	λ_s	E_0^{\min}, E_0^{\max} (keV)
6/5	0.182	10; 1000
4/3	0.17	2; 10
3/2	0.159	0.8; 2
2	0.138	< 0.8

La figure I.3 compare les deux expressions proposées par Kanaya pour une alumine dans la gamme d'énergie principalement utilisée pour notre étude (0-10 keV). Nous voyons que, dans cette gamme d'énergie, les deux expressions sont équivalentes, nous privilégierons la relation (I.7), plus simple d'utilisation.

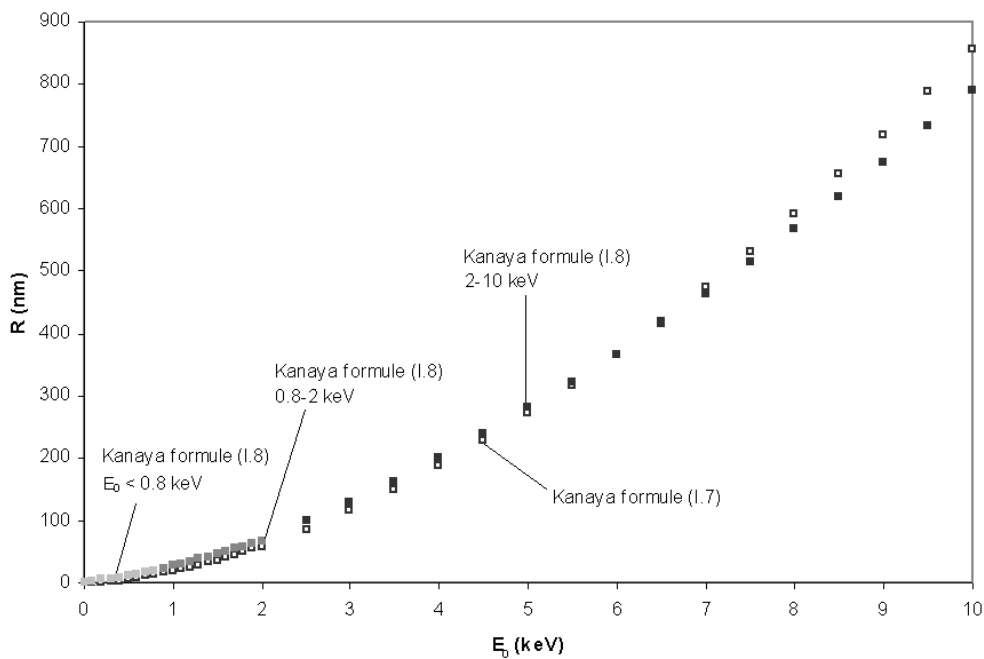


Figure I.3 : Profondeur de pénétration des électrons dans l'alumine selon les relations (I.7) et (I.8) de Kanaya [11-13].

La figure I.4 représente la profondeur de pénétration R proposée par différents auteurs pour une alumine dans la gamme d'énergie principalement utilisée pour notre étude ($E_0 < 10$ keV).

Dans ce domaine d'énergie, les relations de Kanaya (I.7) et de Feldman (I.6) représentent un bon compromis tandis que celle de Fitting (I.5) sous-estime la pénétration

des électrons. L'expression de Fitting n'exprime que la dépendance en densité, elle ne traduit pas le freinage des électrons primaires par le nuage électronique. En effet, la dépendance en Z de R est le facteur important à prendre en compte, comme le montre la figure I.5 qui donne les valeurs de R selon la formule (I.7) de Kanaya pour les densités ρ et les numéros atomiques moyens $\langle Z \rangle$ des matériaux massifs étudiés.

Les matériaux étudiés sont l'alumine monocristalline ou saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), la zircone stabilisée à l'yttrium (9 % at. d' Y_2O_3) notée YSZ pour Ytria Stabilized Zirconia, l'oxyde de magnésium (MgO), la silice amorphe obtenue par divers procédés de dépôt et des verres de différentes compositions¹.

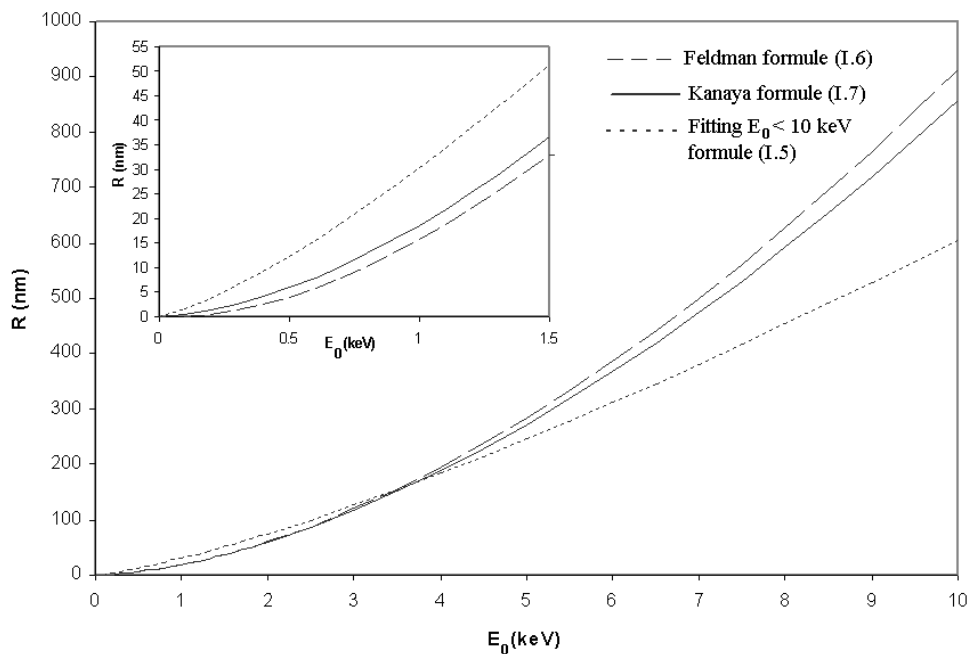


Figure I.4 : Profondeur de pénétration R des électrons dans le saphir selon les expressions (I.5), (I.6) et (I.7) proposées par différents auteurs [7,9,11].

On voit clairement sur cette figure I.5 que le classement en Z croissant est respecté : plus le Z est élevé, moins profonde est la pénétration des électrons. En effet, le nuage électronique étant plus important dans les matériaux à fort Z , la probabilité d'un choc inélastique est plus grande et les électrons sont d'avantage décélérés. A $\langle Z \rangle$ équivalent (SiO_2 , MgO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), c'est le matériau le plus dense qui arrête le plus les électrons. En effet, plus le nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon est important, plus les

¹ La composition des verres ne peut être donnée ici pour des raisons de confidentialités.

électrons subissent d'interactions au cours de leur trajet, réduisant ainsi leur parcours. Ainsi, des électrons de 10 keV pénètrent de 850 nm dans l'alumine monocristalline ($\rho_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 3.9 \text{ g/cm}^3$), tandis que dans MgO et SiO₂ ($\rho_{\text{MgO}} = 3.58 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g/cm}^3$), ils atteindront respectivement des profondeurs de 920 nm et de 1500 nm.

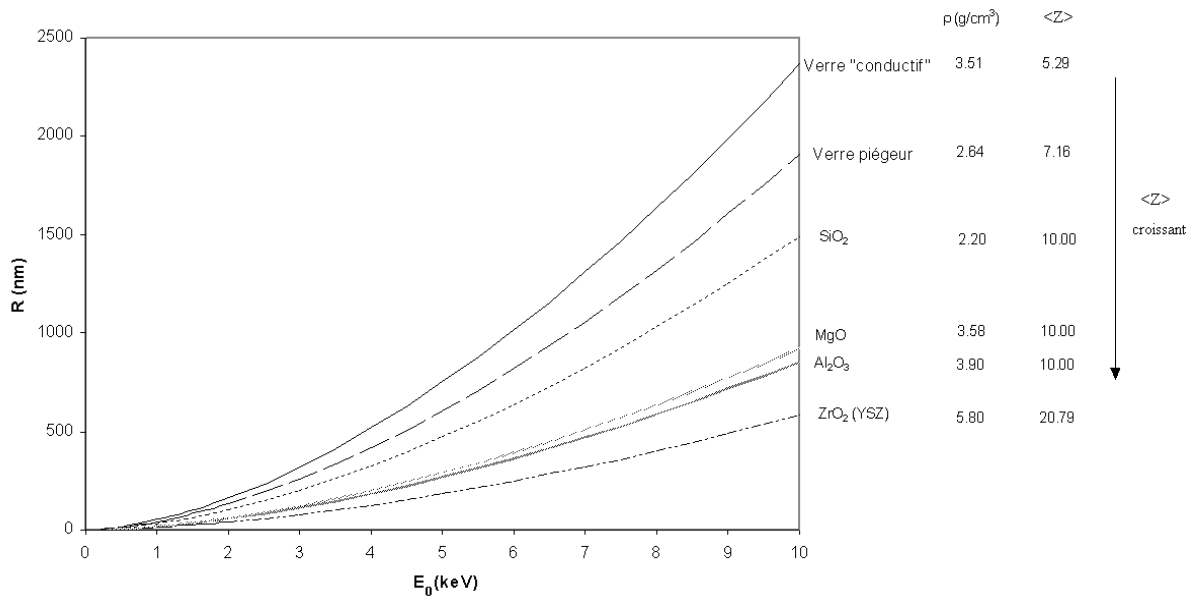


Figure I.5 : Profondeur de pénétration des électrons dans les matériaux massifs étudiés, selon la formule (I.7) de Kanaya.

Durant notre étude, nous avons également étudié des verres recouverts de différentes couches ou "coatings" (terme anglo-saxon) d'oxydes de chrome et des verres dopés². La figure I.6 présente les courbes de pénétration des électrons dans ces matériaux.

Pour une épaisseur de coating de 500 nm, les électrons de 4 keV atteindront le matériau sous-jacent si celui-ci est couvert de verre semi-conducteur, tandis que s'il est couvert d'oxyde de chrome stœchiométrique, seuls les électrons d'énergie supérieure à environ 6.5 keV l'atteindront.

² Les méthodes de dépôts de ces couches ainsi que leurs compositions réelles ne peuvent être données ici pour des raisons de confidentialités.

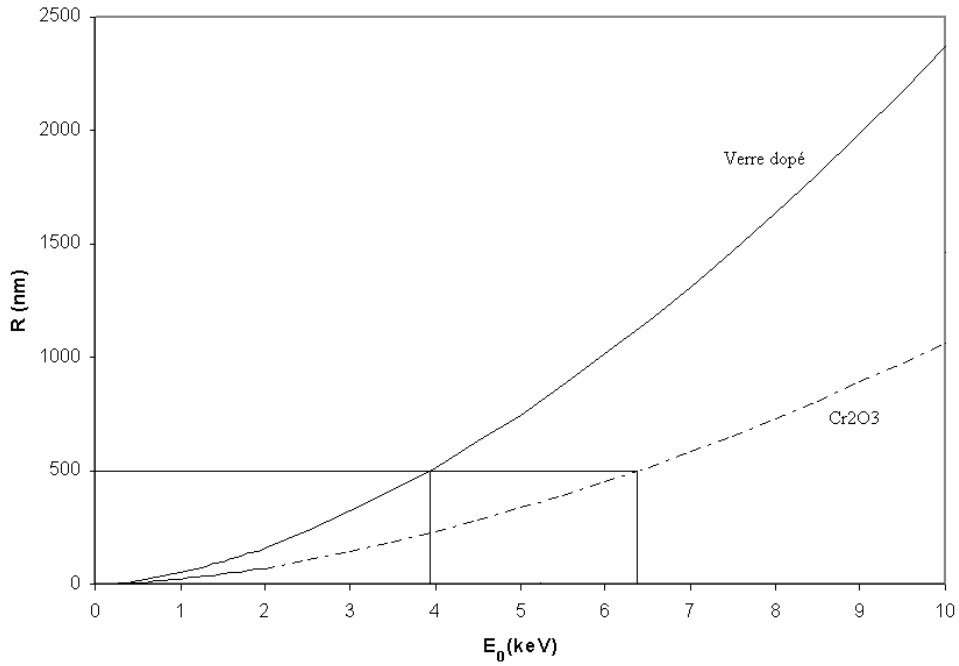


Figure I.6 : Profondeur de pénétration des électrons dans les coatings étudiés : oxyde de chrome et verre dopé.

I-2 Les différentes émissions d'électrons

Les électrons réémis par l'échantillon ont une distribution énergétique qui s'étend de 0 à E_0 , l'énergie du faisceau primaire (figure I.7).

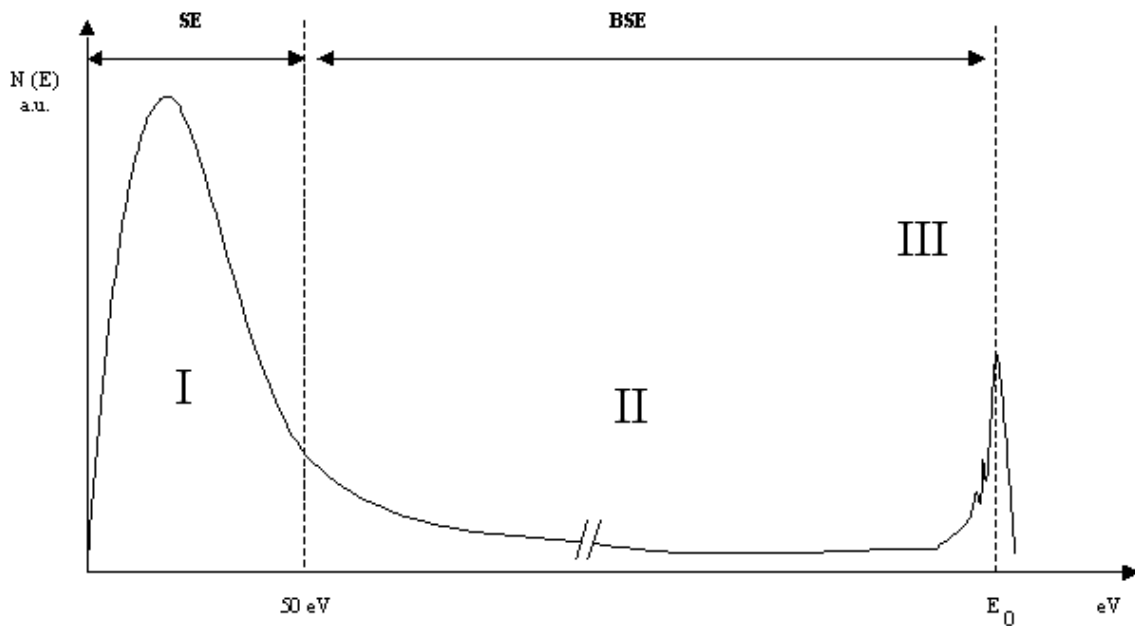


Figure I.7 : Spectre d'émission électronique.

La courbe présentée figure I.7 se compose de trois domaines différents :

- La partie III située au voisinage de l'énergie primaire E_0 correspond aux électrons du faisceau primaire diffusés élastiquement par les atomes de la cible. Ce sont les électrons rétrodiffusés (noté BSE pour le terme anglo-saxon BackScattered Electron) dont certains ont perdu une énergie caractéristique (pics de perte d'énergie).
- La partie I limitée par convention à des énergies inférieures à 50 eV représente les secondaires vrais (noté SE pour le terme anglo-saxon Secondary Electron) c'est-à-dire les électrons de la cible qui ont été excités lors des collisions inélastiques avec les primaires. On peut également trouver dans ce domaine d'énergie des électrons primaires rétrodiffusés qui ont perdu presque toute leur énergie. Ces électrons n'ont aucune particularité énergétique qui permette de les distinguer des secondaires vrais et donc ils sont traités comme tels.
- Dans la partie II intermédiaire, la distribution est relativement "plate". Elle est constituée principalement par les électrons Auger sur un fond continu venant de secondaires et de rétrodiffusés ayant plus ou moins subis des pertes d'énergie.

Tous ces électrons constituent l'émission électronique secondaire totale, la proportion de chacune de ces parties est discutée dans les sections suivantes.

I-2.1 Emission d'électrons Auger et de photons X

Le nombre d'électrons Auger et de photons X émis est insignifiant par rapport au nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés. En effet, comme le montre la figure I.8 [10,16,17], les sections efficaces d'ionisation des niveaux de cœur sont très faibles, de l'ordre de 10^{-21} cm^{-2} comparativement aux sections efficaces élastiques qui sont de l'ordre de 10^{-16} cm^{-2} .

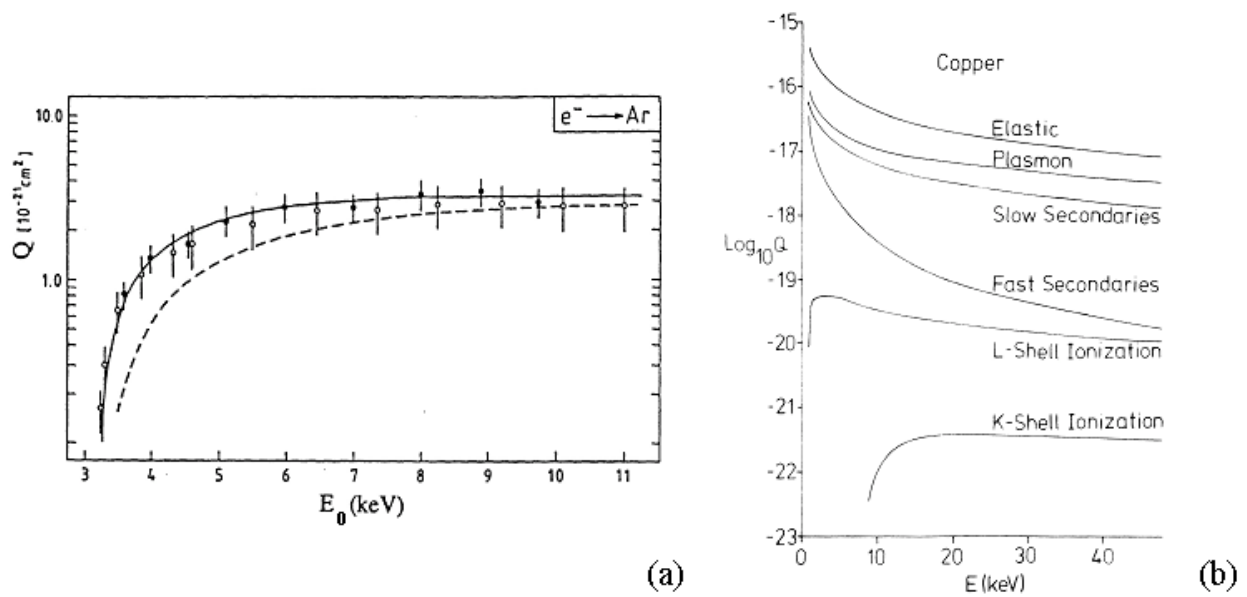


Figure I.8 : (a) Section efficace K pour Ar en fonction de E, d'après [10,16].
 (b) Différentes sections efficaces calculées pour une cible de cuivre [17].

I-2.2 Electrons rétrodiffusés

Le phénomène de rétrodiffusion peut résulter de chocs élastiques à grands angles, supérieurs à 90° , et/ou d'une succession de collisions à petits angles, inférieurs à 90° .

On définit le taux de rétrodiffusion η_r par le rapport de la charge Q_{BSE} des électrons sortant de l'échantillon dont l'énergie excède 50 eV à la charge Q_0 des électrons injectés :

$$\eta_r = \frac{Q_{BSE}}{Q_0} \quad (I.9)$$

I-2.2.a Cas de cibles massives

Les études expérimentales sur cibles massives sont nombreuses mais portent généralement sur les hautes énergies. Ainsi, la figure I.9 [18,19] montre que, pour un matériau donné et pour des énergies supérieures à 5 keV, le rendement η_r devient indépendant de l'énergie du faisceau primaire.

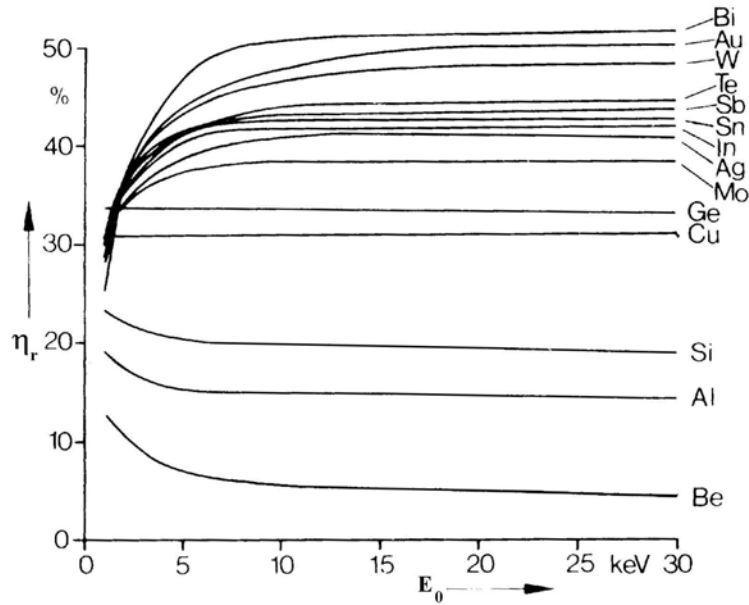


Figure I.9 : Variation du coefficient de rétrodiffusion η_r avec l'énergie incidente pour divers matériaux d'après [19].

Dans le domaine des basses énergies, les données sont plus rares [20,21,22] et descendent rarement en dessous de 2 keV. Seul Staub [22] propose une formule valable à partir de 500 eV :

$$\eta_r = b (1 - \exp(-6.6 \cdot 10^{-3} b^{-5/2} Z)) \quad (\text{I.10})$$

avec $b = 0.4 + 0.065 \ln(E_0)$.

On voit sur la figure I.10 que cette formule donne des résultats satisfaisants dans toute la gamme $0.5 \leq E_0 \leq 10$ keV, comparés aux valeurs expérimentales fournies par Fitting [18].

La figure I.11 donne la variation du coefficient de rétrodiffusion des matériaux étudiés en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Quel que soit le domaine d'énergie considéré, on constate une diminution du rendement de rétrodiffusion lorsque Z décroît. Ceci s'explique par le fait que les interactions élastiques sont de moins en moins probables lorsque Z diminue. L'amplitude moyenne des déflexions angulaires dans le matériau et donc la probabilité de sortie diminuent puisque le nombre de chocs nécessaires pour qu'un électron fasse demi-tour devient plus grand. On remarquera que l'alumine, la silice et l'oxyde de magnésium qui présentent le même numéro atomique moyen $\langle Z \rangle = 10$ ont des coefficients de rétrodiffusion identiques.

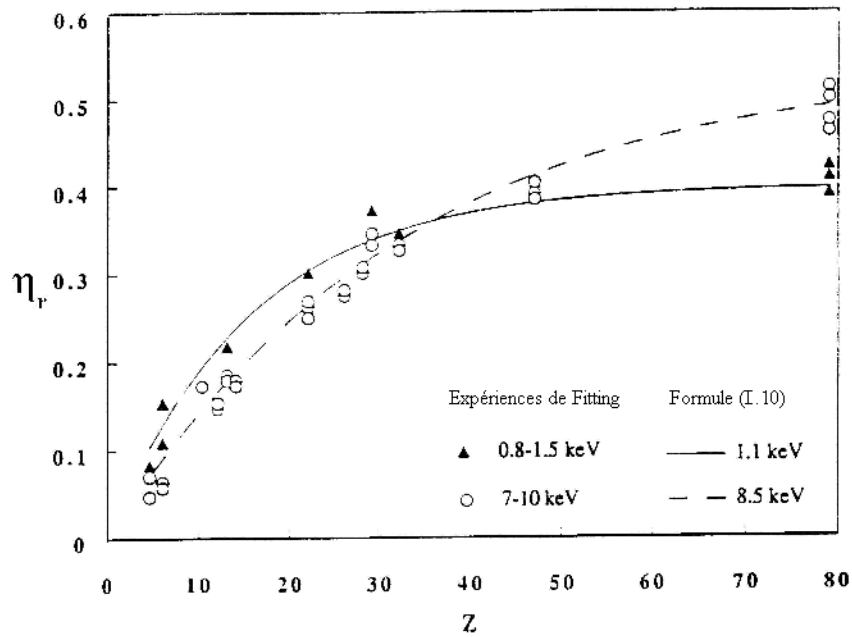


Figure I.10 : Variations du coefficient de rétrodiffusion η_r en fonction de Z pour différentes énergies d'après Staub [22].

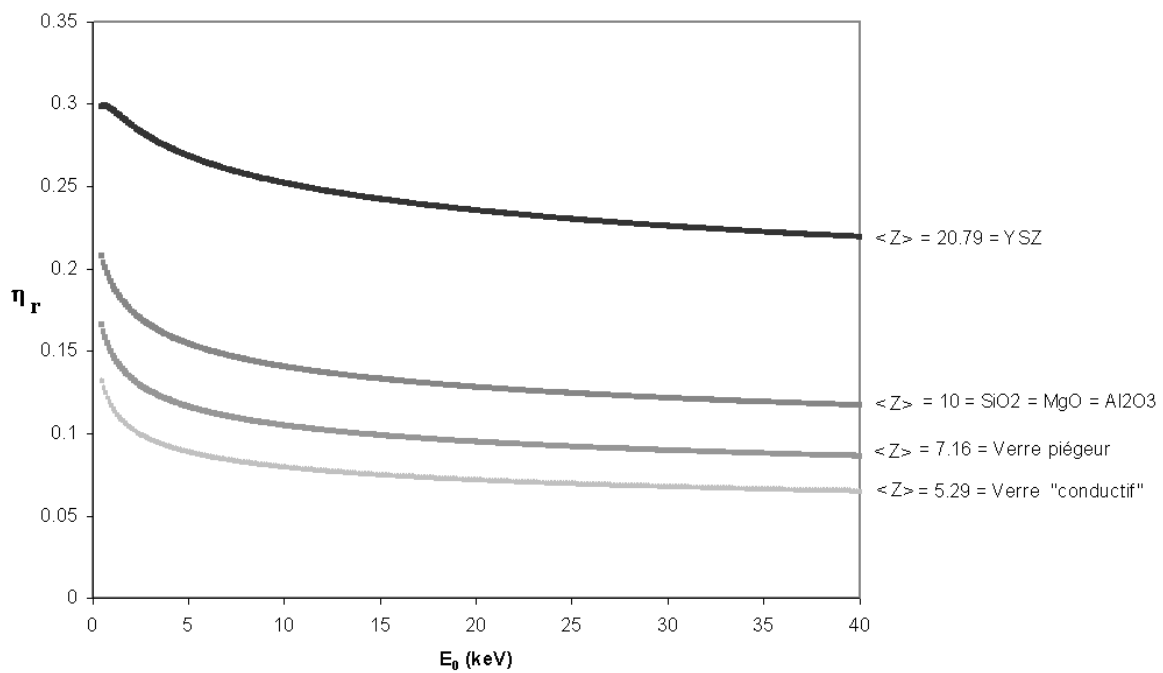


Figure I.11 : Variations du coefficient de rétrodiffusion η_r pour les matériaux massifs étudiés selon la formule (I.10). Les verres "piègeur" et "conductif" sont des verres différents. Les termes "piègeur" et "conductif" seront explicités au chapitre V .

I-2.2.b Cas des films minces supportés

Considérons maintenant le cas d'un film mince d'épaisseur z , constitué d'un matériau de numéro atomique Z_F déposé sur un substrat constitué d'un matériau de numéro atomique Z_S . Soit $\eta_{rF}(\infty)$ et $\eta_{rS}(\infty)$, les coefficients de rétrodiffusion des matériaux massifs constituant le film et le substrat. Le coefficient de rétrodiffusion étant fonction de Z , on a alors deux possibilités comme l'illustre la figure I.12 [23] :

- $Z_F > Z_S$:

Le coefficient de rétrodiffusion de la cible $\eta_{rF/S}(z)$ croît avec x depuis la valeur $\eta_{rS}(\infty)$ jusqu'à la valeur de saturation cible $\eta_{rF}(\infty)$ correspondant à la valeur de coefficient de rétrodiffusion du film en tant que matériau massif ($\eta_{rF}(\infty) > \eta_{rS}(\infty)$).

- $Z_F < Z_S$:

Dans ce cas, le coefficient $\eta_{rF/S}(z)$ décroît de la valeur $\eta_{rS}(\infty)$ à $\eta_{rF}(\infty)$ à mesure que x augmente car $\eta_{rF}(\infty) < \eta_{rS}(\infty)$.

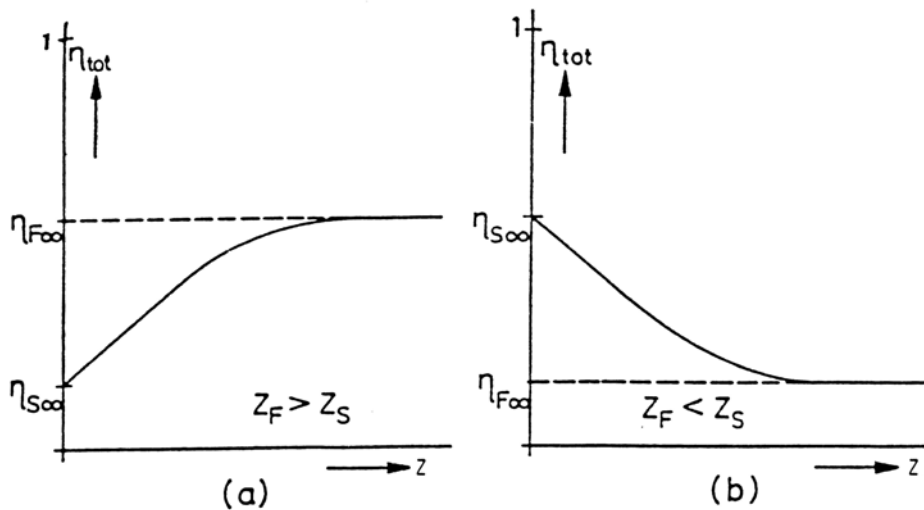


Figure I.12 : Coefficient de rétrodiffusion d'un système film/substrat en fonction de l'épaisseur du film z dans les cas où $Z_F > Z_S$ (a) et $Z_F < Z_S$ (b).

De Nee [24] a montré que cette évolution pouvait être représentée par la fonction suivante :

$$\eta_{rF/S}(z) = \eta_{rS}(\infty) + \eta_{rF}(\infty) \left[1 - \frac{\eta_{rS}(\infty)}{\eta_{rF}(\infty)} \right] \quad (I.11)$$

où $\eta_{rF}(z)$ est le coefficient de rétrodiffusion d'un film constitué d'un matériau Z_F et d'épaisseur z .

Sogard [25] exprime, pour des électrons incidents d'énergies comprises entre 20 et 53 keV, la fonction $\eta_{rF}(z)$ sous la forme :

$$\eta_r(z) = \eta_r(\infty) \tanh \left[0.473 \frac{z}{z_{0.5}} + 0.0782 \left(\frac{z}{z_{0.5}} \right)^2 \right] \quad (I.12)$$

où $z_{0.5}$ est l'épaisseur pour laquelle $\eta_r(z) = \eta_r(\infty) / 2$. Le détail du calcul du paramètre $z_{0.5}$ est donné en annexe 1. Dans cette fonction $z_{0.5}$ se trouve la dépendance en énergie et les courbes $\eta_r(z) / \eta_r(\infty)$ de la figure I.13 sont considérées indépendantes de l'énergie des électrons incidents.

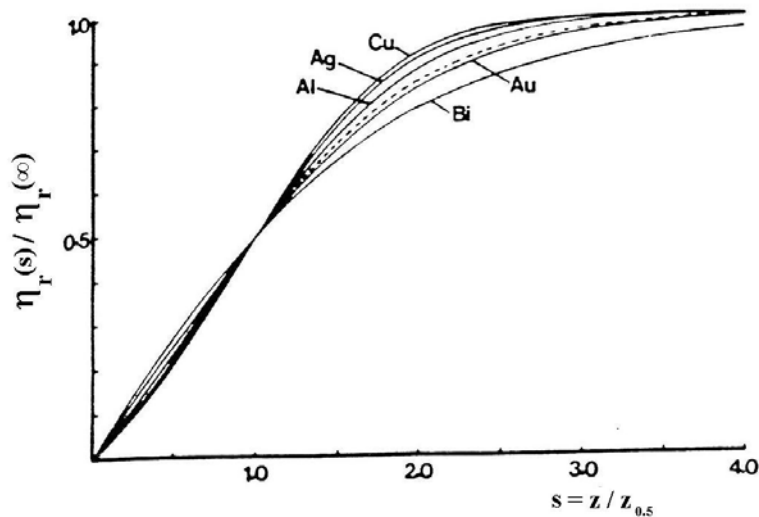


Figure I.13 : Allures des courbes expérimentales obtenues sur divers éléments [25]. En pointillés : expression (I.12).

Le rendement total $\eta_{rF/S}(z)$ d'un dépôt de chrome métallique d'épaisseur z ($\rho(\text{g.cm}^{-3}) = 7.19$ et $Z = 24$) sur un verre "piégeur" ($\rho(\text{g.cm}^{-3}) = 2.64$ et $\langle Z \rangle = 7.16$) soumis à une irradiation de $E_0 = 6$ keV est représenté sur la figure I.14 en fonction de l'épaisseur de chrome déposé.

On voit que pour une épaisseur de dépôt inférieure à 500 nm, le rendement de rétrodiffusion de cet échantillon ne varie quasiment pas.

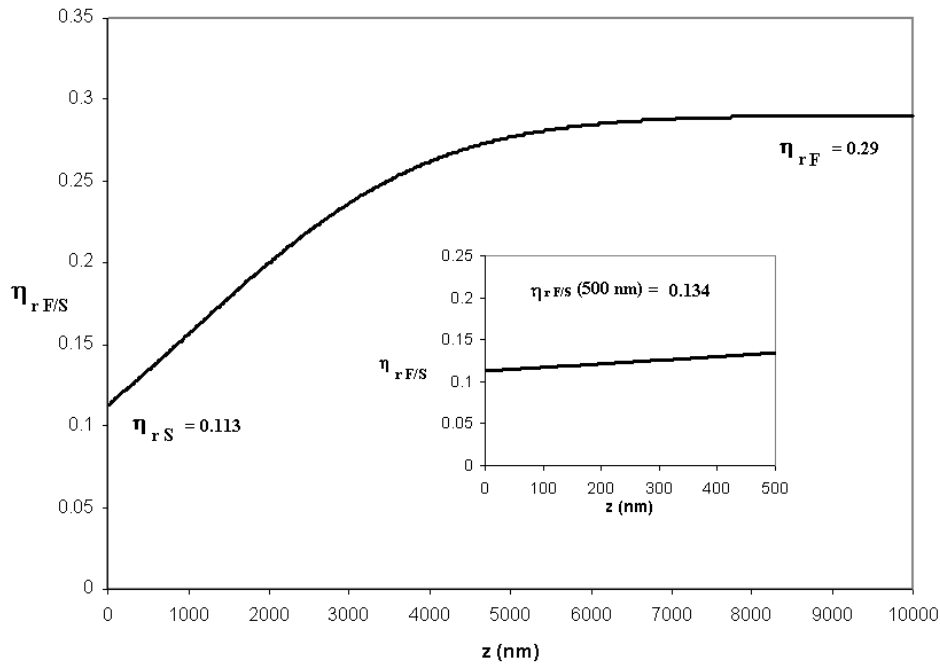


Figure I.14 : Évolution du rendement η_r total d'un échantillon constitué d'une couche de chrome d'épaisseur z déposée sur un verre "piégeur".

I-2.2.c Variation avec l'angle d'incidence du faisceau primaire

Nous nous intéressons ici au coefficient de rétrodiffusion η_r^α d'un faisceau d'électrons pénétrant le matériau massif sous une incidence α par rapport à la normale à la surface (figure I.15).

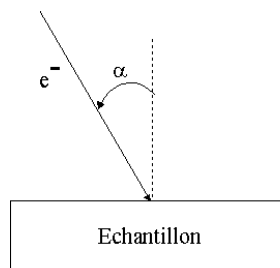


Figure I.15 : Impact d'un faisceau d'électrons sous une incidence α par rapport à la normale à la surface.

Staub [22], en reportant les valeurs de η_r^α fournies par Fitting et Technow [26] selon l'énergie des électrons primaires E_0 , montre que le coefficient de rétrodiffusion sous incidence oblique peut être exprimé sous la forme :

$$\eta_r^\alpha = (\eta_r^0)^{[1-\zeta(1-\cos\alpha)]} \quad (\text{I.13})$$

avec : $\zeta(E) = 1 - \exp(-1.83 E^{1/4})$

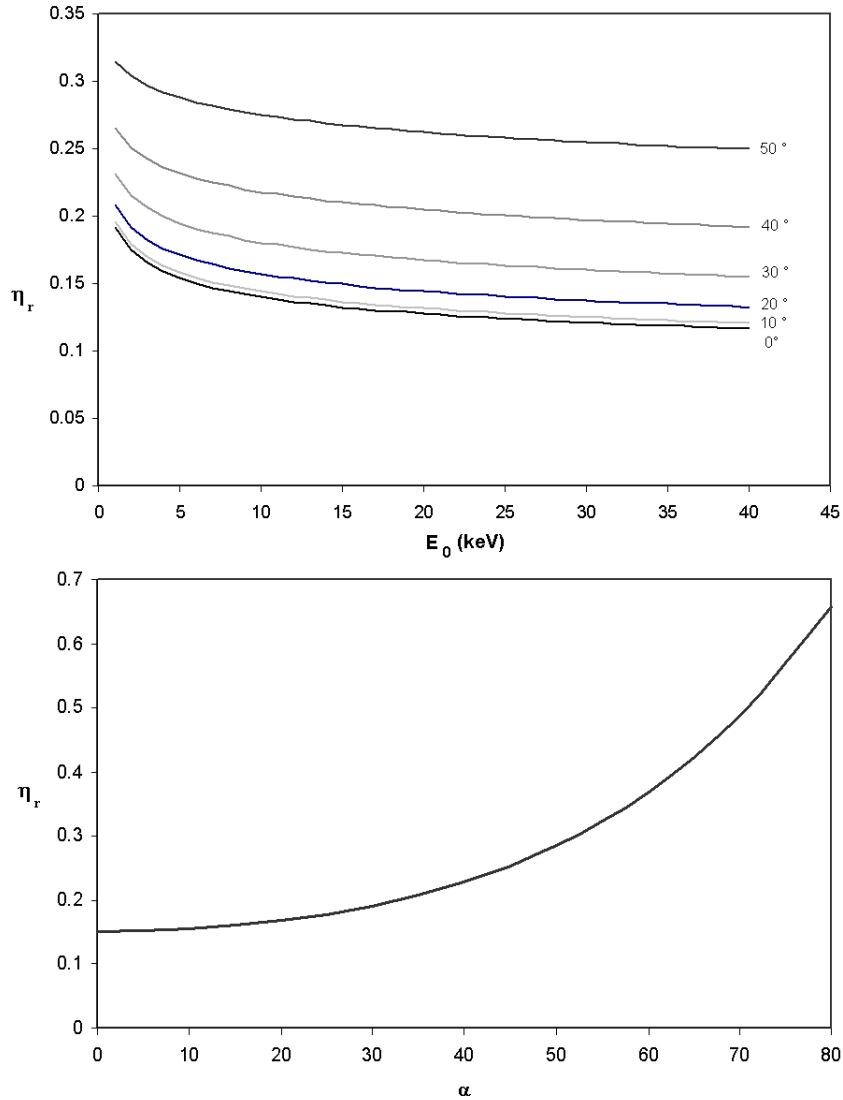


Figure I.16 : Variations du coefficient de rétrodiffusion η_r ($Z = 10$) :
 (a) en fonction de E_0 pour différents angles α (valeurs à 0° calculées selon (I.10)).
 (b) en fonction de α pour $E_0 = 6$ keV selon la formule (I.13).

On constate (figure I.16) que η_r^α augmente rapidement avec α . En effet, les électrons primaires pénètrent moins profondément sous la surface de l'échantillon et de ce fait, ils sortent plus facilement.

I-2.3 Electrons secondaires

On définit le taux d'émission électronique secondaire vrai δ par le rapport de la charge Q_{SE} des électrons sortant de l'échantillon dont l'énergie est inférieure à 50 eV à la charge Q_0 des électrons injectés :

$$\delta = \frac{Q_{SE}}{Q_0} \quad (I.14)$$

Le phénomène d'émission secondaire comprend trois étapes : une première étape de création, une seconde de transport dans le solide et une troisième d'éjection.

I-2.3.a Production et transport des électrons secondaires

Si l'on ignore la distribution en énergie des secondaires, on peut écrire [27] :

$$\delta(E) = \int f(z) n(z, E) dz \quad (I.15)$$

où $f(z)$ est la probabilité qu'un électron secondaire produit à la profondeur z atteigne la surface et s'échappe et $n(z, E)dz$ est le nombre moyen d'électrons secondaires produits par électron primaire dans une épaisseur dz , à une profondeur z dans l'échantillon.

La prise en compte des interactions inélastiques des électrons pendant leur traversée du solide suffit à décrire $f(z)$ qui prend une forme similaire à l'expression (I.1) relative à la transmission d'électrons, soit :

$$f(z) = \Gamma \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{in}}\right) \quad (I.16)$$

où Γ est une constante inférieure à 1 et λ_{in} le libre parcours moyen inélastique.

C'est ce paramètre λ_{in} qui est le paramètre déterminant de l'émission secondaire.

La génération des secondaires étant isotrope, seule une fraction de ces derniers, la moitié en première approximation, se dirige vers l'interface vide/échantillon. Mais, seuls les électrons secondaires produits dans une certaine épaisseur sous la surface de l'échantillon peuvent atteindre l'interface. Cette profondeur z_{es} est appelée profondeur d'échappement.

Nous citerons ici les travaux de Seah et Dench [28] qui, à partir de données expérimentales, ont établi une formule empirique dans la gamme d'énergie de 0 à 10 keV ou encore les travaux de Tanuma, Powell et Penn [29] qui donnent un ajustement du libre parcours moyen inélastique dans de nombreux matériaux sur une gamme d'énergies de 50 à 2000 eV.

De ces travaux, nous retiendrons que la profondeur d'échappement z_{es} est de 10 nm maximum dans le cas d'un métal, tandis qu'elle peut atteindre les 100 nm dans le cas de matériaux isolants.

I-2.3.b Variation du coefficient d'émission secondaire en fonction de l'énergie

Le coefficient d'émission secondaire varie avec l'énergie des électrons incidents comme le montre la figure I.17. Si ΔE est l'énergie moyenne nécessaire pour produire un électron secondaire, le nombre d'électrons $n(z,E)dz$ produits par un électron primaire à la profondeur z sur l'épaisseur dz s'écrit :

$$n(z, E) = -\frac{1}{\Delta E} \frac{dE}{dz} \quad (I.17)$$

Si la profondeur de pénétration R de l'électron primaire est inférieure à la profondeur d'échappement z_{es} , tous les électrons secondaires produits ont une forte probabilité de sortie. Le nombre de secondaires augmente donc avec l'énergie primaire et l'on observe une croissance de δ avec E jusqu'à une valeur maximale δ_m correspondant à l'énergie E_m à laquelle la profondeur de pénétration des électrons R est égale à la profondeur d'échappement z_{es} [30]. Lorsque E augmente encore, la fonction perte d'énergie dE/dz s'étale de plus en plus en profondeur (figure I.18). Cet étalement est tel qu'un nombre de plus en plus important d'électrons secondaires est produit au delà de z_{es} , d'où une diminution de δ (figure I.19).

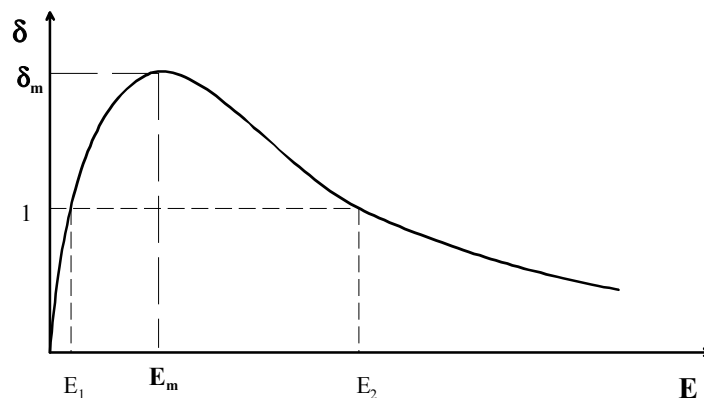


Figure I.17 : Variation de δ en fonction de l'énergie primaire E .

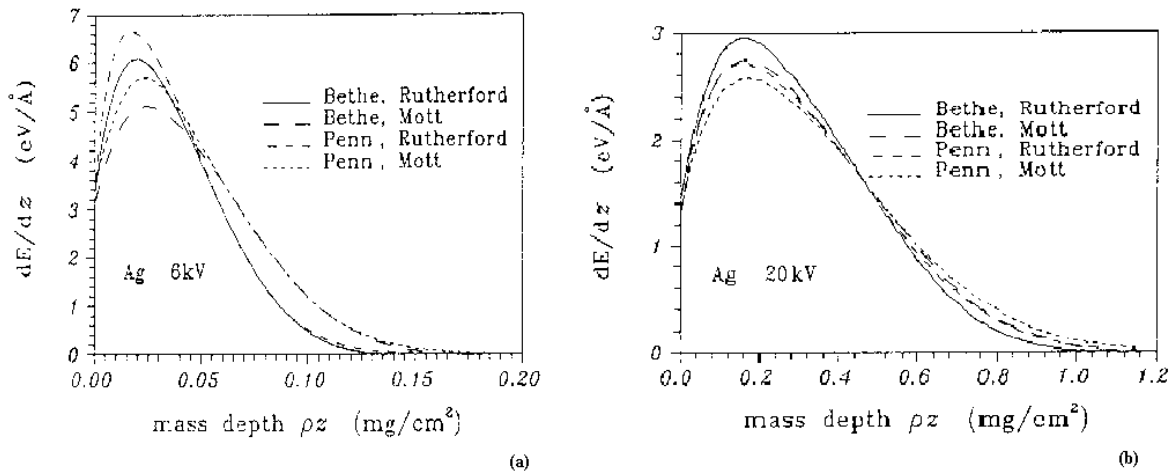


Figure I.18 : Distribution en profondeur de la fonction perte d'énergie dans le cas d'un échantillon d'argent irradié à 6 keV (a) et 20 keV (b) selon [31].

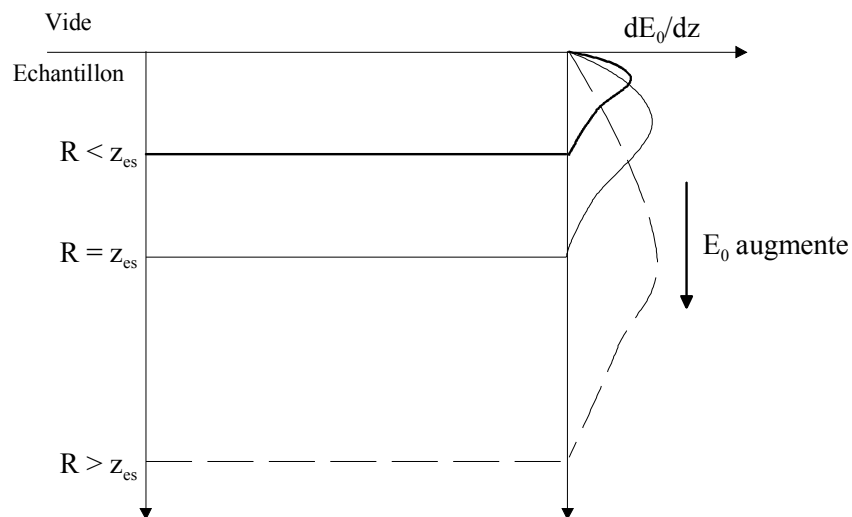


Figure I.19 : Illustration de la fonction perte d'énergie en fonction de la profondeur de pénétration des électrons.

I-2.3.c Influence de l'angle d'incidence sur le coefficient d'émission secondaire

Comme le montre la figure I.20 [32], lorsque l'angle d'incidence du faisceau primaire α augmente (voir figure I.15 du § I-2.2.c), le volume d'interaction diminue.

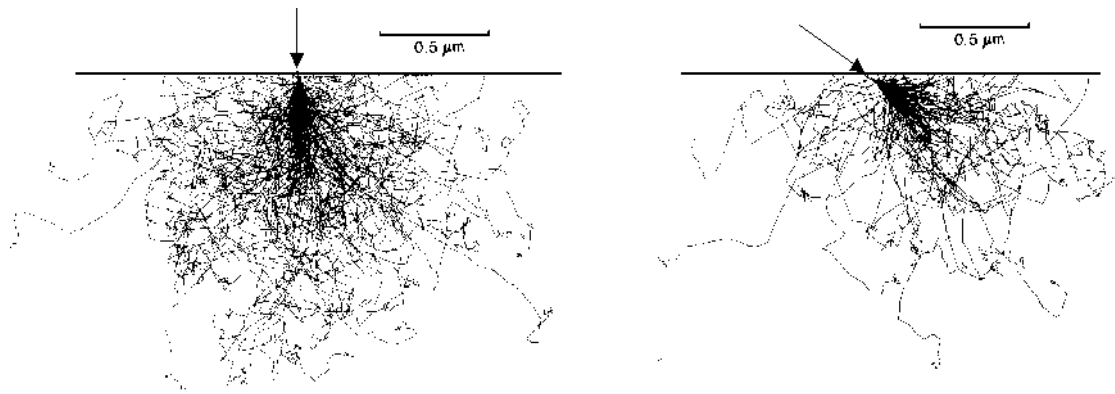


Figure I.20 : Simulations Monte Carlo du volume d'interaction dans du fer en fonction de l'angle d'incidence à $E_0 = 20 \text{ keV}$ [32].

La distance parcourue par un électron secondaire depuis sa création jusqu'à la surface (figure I.21) s'en trouve diminuée selon la loi : $L(\alpha) = L \cos \alpha$. Le nombre d'électrons ayant une énergie suffisante pour atteindre la surface va donc augmenter.

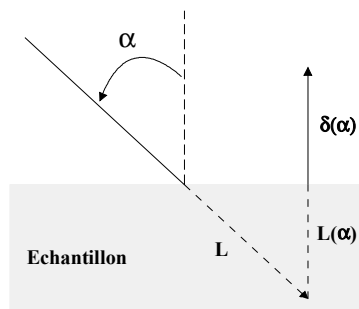


Figure I.21 : Rendement d'émission secondaire en fonction de l'angle d'incidence α .

La loi proposée par Seiler [33] est :

$$\delta(\alpha) = \delta(0) (\cos \alpha)^{-n} \quad (\text{I.18})$$

où n est un coefficient empirique fonction du numéro atomique Z qui prend les valeurs suivantes :

$$n \approx 1.3 \text{ si } Z < 30$$

$$n \approx 1.0 \text{ si } Z \approx 30$$

$$n \approx 0.8 \text{ si } Z > 30$$

On voit donc sur la figure I.22, que le rendement d'émission électronique secondaire peut être multiplié par 2 lorsque l'on passe de 0° à $\alpha = 60^\circ$, pour les éléments dont le Z est proche de 30.

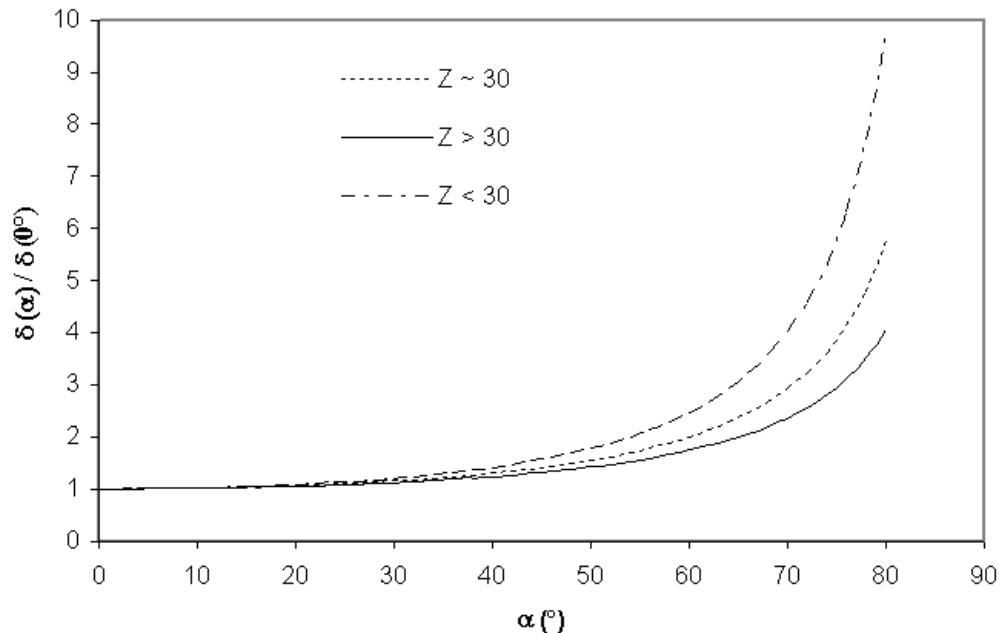


Figure I.22 : Variation du rapport $\delta(\alpha) / \delta(0^\circ)$ en fonction de α .

I-2.4 Emission électronique secondaire totale

Le rendement électronique total σ d'un échantillon est défini par :

$$\sigma = \eta_r + \delta = \frac{Q_{\text{BSE}} + Q_{\text{SE}}}{Q_0} \quad (\text{I.19})$$

Lorsqu'on mesure le rendement électronique total pour différentes valeurs d'énergies primaires E_0 , on obtient la "courbe d'émission électronique secondaire totale" dont la variation est présentée figure I.23. Du fait de la faible valeur du rendement de rétrodiffusés η_r , cette courbe est semblable à celle de la courbe d'émission électronique secondaire δ de la figure I.17. Deux valeurs de l'énergie primaire E_1 et E_2 sont remarquables, elles correspondent aux deux points d'intersection de la droite $\sigma = 1$ avec la courbe.

Dans l'intervalle d'énergie des électrons primaires $[E_1, E_2]$, σ est supérieur à 1. La cible émet plus d'électrons qu'elle n'en reçoit. Dans le cas d'une cible isolante, la surface irradiée sera donc chargée positivement. Elle se chargera négativement en dehors de cet intervalle où la cible émet moins d'électrons qu'elle n'en reçoit ($\sigma < 1$).

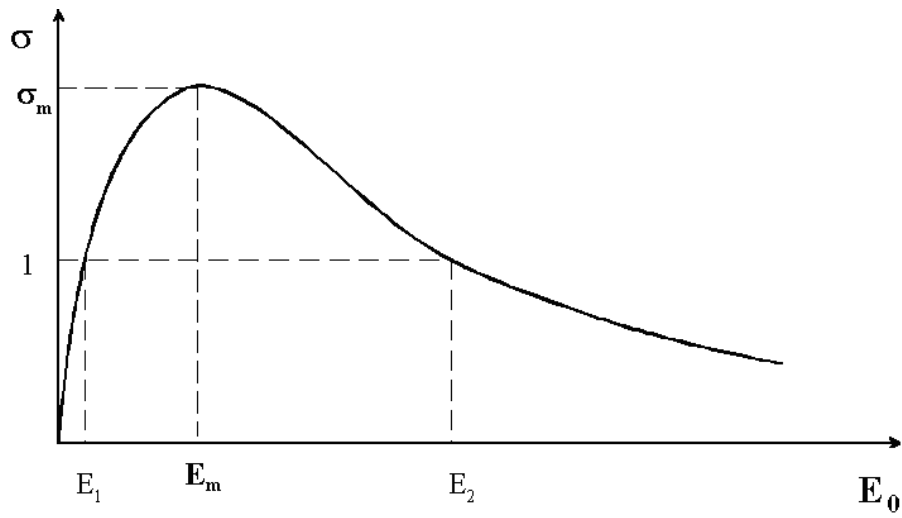


Figure I.23 : Tracé schématique de la courbe de rendement électronique secondaire total.

Remarque :

Dans le cas d'un isolant électrique, on parlera de rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 qui est le rendement mesuré en absence de charge (voir § IV-2).

II INTERACTIONS ELECTRON – ISOLANT

II-1 Propriétés des isolants

II-1.1 Qu'est ce qu'un isolant ?

Pour un novice, un isolant électrique est "un corps non conducteur de l'électricité" (définition du "Petit Larousse"). Cela conduit à se poser une question : qu'est ce que la conductivité ?

La conductivité γ d'un matériau est définie par :

$$\gamma = n e \mu \quad (\text{II.1})$$

où μ est la mobilité des électrons, e la charge élémentaire et n le nombre d'électrons par unité de volume.

Le tableau III.1 donne les valeurs à température ambiante de conductivité et de mobilité du cuivre Cu et de l'alumine monocristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de haute pureté [34]. On constate qu'il y a 23 ordres de grandeur entre les deux conductivités mais les mobilités sont proches d'où l'on conclut que l'alumine est un matériau apte à conduire l'électricité contrairement à la définition donnée précédemment.

Tableau II.1 : Conductivité γ et mobilité μ à température ambiante du cuivre et de l'alumine monocristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

	Cuivre	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\gamma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$5.8 \cdot 10^{+5}$	$\simeq 10^{-18}$
$\mu (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	80	200
$n (\text{e}^- \cdot \text{cm}^{-3})$	$4.5 \cdot 10^{+22}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$

En appliquant l'équation (II.1), on trouve que le cuivre contient environ $n_{\text{Cu}} \simeq 4.5 \cdot 10^{+22}$ électrons. cm^{-3} qui servent à la conduction tandis que l'alumine de haute pureté contient bien moins d'un électron par cm^{-3} .

L'alumine a donc une conductivité très faible parce qu'elle n'a pratiquement pas de charges libres à conduire et non pas parce qu'elle n'est pas apte à conduire les charges. Pour observer une conduction dans un isolant, on peut donc penser qu'il suffit simplement d'y injecter des charges mais à la différence d'un métal, un isolant piège les charges en raison des défauts et des impuretés qu'il contient.

II-1.2 Différences isolants / conducteurs

La figure II.1 représente les niveaux énergétiques des orbitales électroniques en fonction de la distance interatomique r pour deux types de matériaux cristallins, un matériau isolant et un matériau conducteur. Lorsque la distance interatomique r est grande, les fonctions d'onde ne se recouvrent pas, les niveaux sont discrets et correspondent à ceux des atomes isolés. Lorsque r diminue, les orbitales se recouvrent et les niveaux énergétiques s'élargissent. Un cristal étant constitué d'un très grand nombre d'atomes, chaque bande est alors assimilée à un continuum d'état électronique. Pour une distance interatomique r_0 , l'énergie totale du système est minimisée à l'équilibre. Dans un isolant, soit les bandes de valence ne se recouvrent pas à r_0 , soit elles forment par hybridation des bandes d'états liants et antiliants qui s'évitent. Il apparaît une bande interdite ou "gap" de largeur E_g (gap est le terme anglo-saxon). Le remplissage au zéro absolu se fait jusqu'au bas de la bande interdite. Dans un conducteur, les bandes de niveaux de cœur se recouvrent à r_0 et on a l'apparition d'une large bande de conduction partiellement remplie.

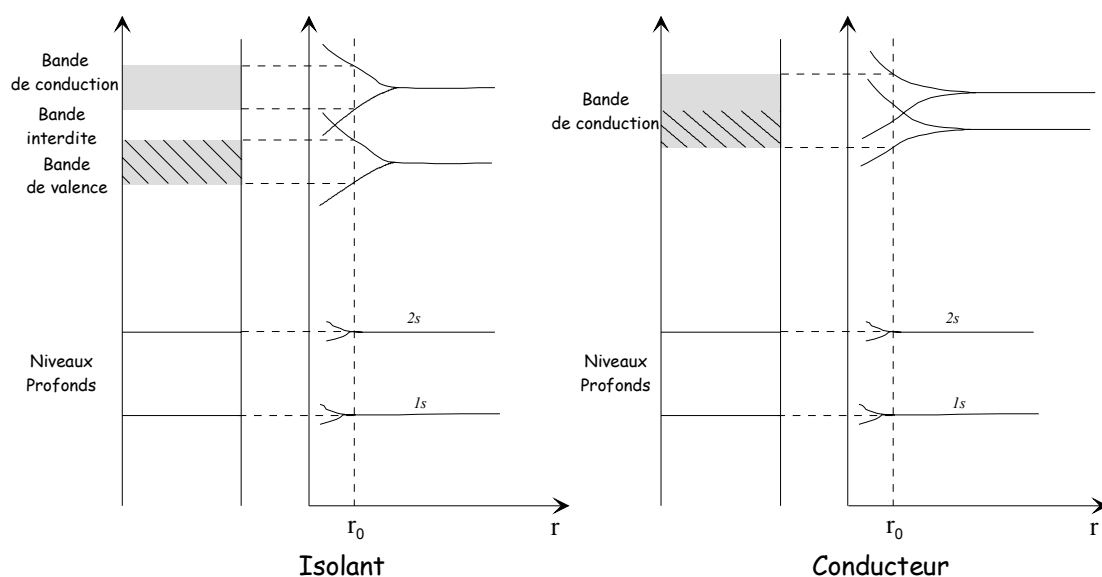


Figure II.1 : Niveaux électroniques (sans hybridation) en fonction de la distance interatomique r dans le cas d'un isolant et d'un conducteur cristallins.

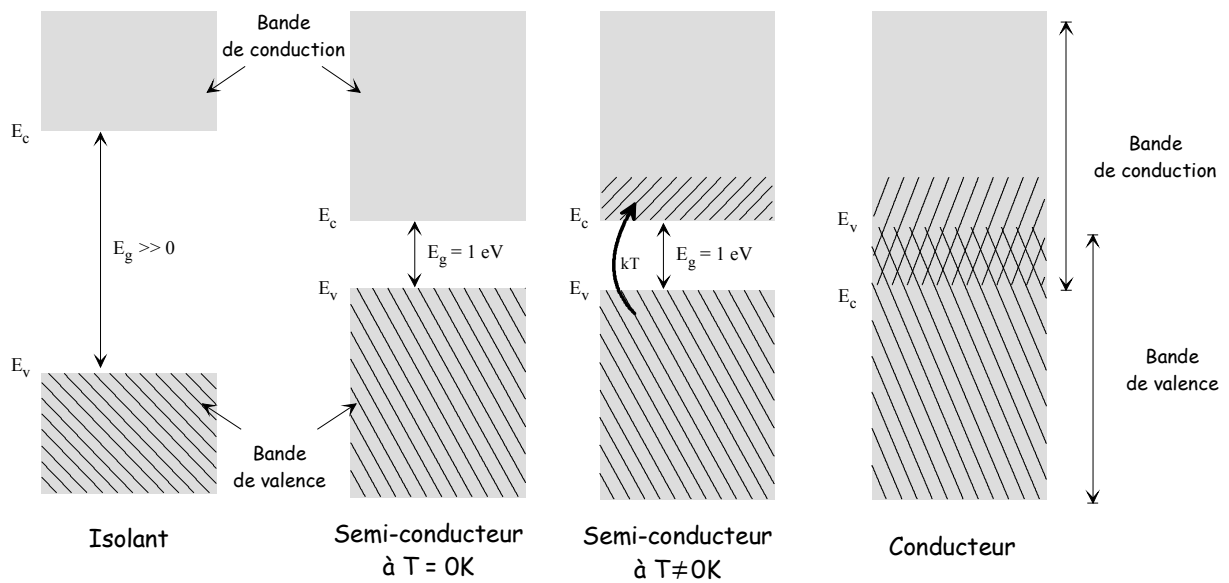


Figure II.2 : Remplissage des bandes d'énergie par les électrons du solide.

La nature des atomes constituant le matériau va donc conditionner les propriétés électriques de celui-ci, le rendant conducteur, isolant ou encore semi-conducteur. Ainsi, la différence entre isolant et semi-conducteur ne s'exprime que lorsque la température augmente. Les transitions électroniques interbandes (entre bande de valence et bande de conduction), activées thermiquement, deviennent possibles (figure II.2) et si le gap est petit ($E_g \approx 1 \text{ eV}$), on a un état semi-conducteur. Si le gap est très grand ($8 \lesssim E_g \lesssim 10 \text{ eV}$), comme c'est le cas des matériaux traités ici, alors il n'y a pratiquement pas d'activation électronique interbande à la température ambiante. On a donc pour les matériaux purs à grand gap, un état isolant par manque de porteurs de charge dans la bande de conduction.

Lorsqu'on injecte des électrons dans la bande de conduction, la forte mobilité de ceux-ci (tableau I) s'explique par le fait que les interactions électrons-électrons sont réduites à rien par suite de la faible densité de charges libres. Dans un isolant parfait et parfaitement pur, seule subsiste l'interaction électrons-phonons pour limiter la mobilité. Si le solide contient des impuretés, celles-ci réduiront également la mobilité par formation d'états localisés d'Anderson.

L'injection d'une charge va induire une polarisation du milieu environnant car aucun porteur libre n'est disponible pour écranter le champ créé et rétablir l'équilibre électrostatique.

II-1.3 Localisation d'une charge dans un milieu parfaitement ordonné et pur

La particularité qu'ont les solides ionocovalents de se polariser sous l'action d'un champ électrique doit être prise en compte dans la description de leurs propriétés de conduction. Lorsque le champ électrique est créé par un porteur de charge, immobile ou en mouvement, le milieu va répondre différemment en fonction de la distance à ce porteur de charge.

Pour un porteur immobile, la polarisation du milieu est déterminée par sa constante diélectrique statique et les lois de l'électrostatique s'appliquent sans difficulté. Pour un porteur en mouvement, il est nécessaire d'introduire la notion de polaron.

Le concept du polaron, introduit par Landau en 1933, a été développé théoriquement par de nombreux physiciens dans les années 60 [35,36], et plus récemment repris par Blaise [37] qui en donne une description dans un formalisme électrostatique de localisation pouvant conduire au piégeage. Nous allons décrire le polaron tout d'abord dans une approche classique puis quantique [35-38].

II-1.3.a Approche électrostatique

Considérons le cas d'une charge q se déplaçant à la vitesse v dans un milieu diélectrique de permittivité $\epsilon(\omega)$ où ω est sa fréquence de vibration optique. A grande distance $r > v/\omega$, la charge est vue comme fixe et le champ créé est quasi statique. Les atomes du matériau sont polarisés par un champ pratiquement constant, fonction de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$. En revanche, à faible distance $r < v/\omega$, le milieu subit un champ électrique dont la variation rapide impose une réponse rapide du matériau. Seuls les nuages électroniques peuvent suivre de telles variations de champ, les ions ayant une trop grande inertie. On a donc dans ce cas un champ contrôlé par la constante diélectrique dynamique $\epsilon(\omega)$.

La variation de la permittivité va introduire des charges de polarisation, de signe contraire à la charge mobile q , dont la densité est donnée par :

$$\rho_p = -\text{div}\vec{P} = -\text{div}\left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon} \vec{D}\right) \quad (\text{II.2})$$

avec la polarisation $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_M$, le déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}_M = \epsilon \vec{E}_M$ où ϵ_0 est la permittivité du vide, χ la susceptibilité du milieu et \vec{E}_M est le champ de Maxwell.

Le calcul de l'énergie potentielle W du porteur de charge entouré des charges de polarisation, donné en annexe 2, conduit à :

$$W = -\frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \frac{q^2}{r_p} \quad (\text{II.3})$$

où l'on considère que les charges de polarisation se situent toutes sur une sphère de rayon r_p appelé "rayon du polaron".

Il est bien évident que plus r_p sera petit, mieux la charge sera localisée et plus grande sera son énergie de liaison.

II-1.3.b Approche quantique

D'un point de vue quantique, la localisation d'un électron dans un milieu diélectrique vient de son couplage avec les différents champs de polarisation qui s'y développent : champ créé par la polarisation électronique dans le domaine des fréquences UV, champ issu des modes de vibrations atomiques (phonons) dans l'IR et en dessous, et enfin, comme nous le verrons à propos du piégeage, champ statique créé par le déplacement des ions.

II-1.3.b.i Couplage avec le champ de polarisation électronique

Les électrons de valence sont les plus rapides à réagir à l'action d'un champ. Ils réagissent avec une constante de temps d'environ $10^{-15} - 10^{-16}$ s. qui correspond à l'inverse des fréquences orbitales ω_{UV}^{-1} situées dans l'ultraviolet.

Si le temps que met un électron à traverser la cellule qui constitue la structure de base du matériau est plus long que ω_{UV}^{-1} , on peut considérer que tous les électrons du milieu peuvent s'adapter parfaitement au mouvement de l'électron (cela suppose que cet électron ait une énergie cinétique ≈ 10 eV). L'électron se déplace donc dans un milieu formé de dipôles électroniques (polarisation électronique) qui produisent un champ de polarisation électronique \vec{P}_e . Ce champ se couple à l'électron en mouvement, d'où l'effet d'enfermement au

sens de Landau. L'électron se déplace dans un milieu de permittivité électronique $\epsilon(\omega_e)$, c'est le polaron électronique qui est une particule très fluide.

II-1.3.b.ii Couplage avec le champ de polarisation ionique

Les modes de vibrations atomiques (phonons) d'un composé à caractère ionique sont des sources de champ. Chaque couple d'ions positif-négatif constitue un dipôle. Lorsque les dipôles sont parallèles entre eux et de même sens, le champ est très intense et le couplage avec une charge très fort. Cette situation correspond au domaine optique des vibrations atomiques dans les fréquences infrarouges ($\omega_{IR} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$). On suppose alors que l'électron a une énergie cinétique inférieure à 10 meV.

De ce couplage résulte le polaron de réseau. C'est le polaron usuel, dont Fröhlich [39] a donné la description quantique en parlant du couplage d'une charge avec le "phonon optique longitudinal". Cette expression peut se justifier par le fait que dans les cristaux ionocovalents les fréquences des ondes longitudinales sont supérieures aux fréquences des ondes transversales. Les ondes longitudinales répondent donc mieux aux sollicitations du champ de l'électron et donc assurent un meilleur couplage. En fait, Fröhlich [39] utilise l'approximation d'un couplage avec un seul mode de vibration optique (la dispersion des modes optiques est négligée).

Le polaron doit être considéré comme une quasi particule dont le déplacement est celui d'une charge entraînant la polarisation qui l'entoure. Charge et polarisation forment un tout. Dès lors, on conçoit qu'un polaron soit affecté d'une masse effective m^* nettement supérieure à la masse m de l'électron libre et que son mouvement soit très dépendant de son rayon r_p . De ce point de vue, deux situations sont à considérer. Lorsque cette masse est faible, c'est-à-dire qu'on a un faible couplage, on parle alors de "grand polaron" tandis que pour une masse élevée, on introduit le modèle du "petit polaron".

Afin de définir ces deux types de polarons, il nous faut calculer l'énergie totale du porteur de charge W_p . Celle-ci est composée de l'énergie potentielle totale W' du porteur dans le matériau et de son énergie cinétique W'' .

L'énergie potentielle totale W' est calculée à partir de l'énergie potentielle du porteur de charge entouré des charges de polarisation (relation III.3) en tenant compte de l'énergie de polarisation du milieu environnant W_m :

$$W_m = \frac{1}{2} \int_{r_p}^{\infty} \vec{E} \cdot \vec{P} \, d\tau \quad (\text{II.4})$$

où \vec{E} est le champ électrostatique local tel que $E = \frac{q}{\epsilon_p r^2}$, \vec{P} est la polarisation, $P = \frac{q}{r^2}$ et $d\tau$

un élément de volume. ϵ_p est une constante telle que $\frac{1}{\epsilon_p} = \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right]$.

L'intégration de (II.4) conduit à : $W_m = -1/2 W$ et l'énergie potentielle totale W' s'écrit :

$$W' = W + W_m = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \epsilon_p r_p} \frac{q^2}{r_p} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique W'' du porteur de masse effective m^* et de vitesse v est évaluée en assimilant la longueur d'onde $\lambda_p = \frac{h}{m^* v}$ au diamètre du polaron $\lambda_p \approx 2r_p$. On obtient ainsi :

$$W'' = \frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r_p^2} \quad (\text{II.6})$$

L'énergie totale du porteur de charge W_p s'écrit alors :

$$W_p = W' + W'' = -\frac{q^2}{8\pi \epsilon_p r_p} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r_p^2} \quad (\text{II.7})$$

Dès lors, on considère deux cas :

- Pour une faible masse effective m^* ($\approx m$ masse de l'électron), le terme d'énergie cinétique n'est pas négligeable devant le terme d'énergie potentielle. La minimisation de (II.7) en fonction de r_p permet d'écrire le rayon du "grand polaron" :

$$r_p = 2\pi^2 \frac{\epsilon_p m}{\epsilon_0 m^*} r_B \quad (\text{II.8})$$

où $r_B = \hbar^2 \epsilon_0 / \pi m e^2 = 0.0569$ nm est la rayon de Bohr avec e la charge de l'électron.

L'énergie totale du polaron est ainsi donnée par : $W_p = W' + W'' = -\frac{1}{2\pi^2} \frac{m^*}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_p} \right)^2 E_R$ avec

$$E_R = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 r_B} \text{ l'énergie de Rydberg.}$$

Pour des valeurs raisonnables $\epsilon_p / \epsilon_0 \approx 5$ et $m/m^* \approx 1/5$, on trouve $r_p \approx 20 r_B \approx 1.138$ nm, donc un rayon supérieur aux distances interatomiques. Dans ce cas, l'orbitale de l'électron couvre un volume qui va très au-delà des premiers voisins. On conçoit donc que le déplacement d'un site au site voisin se fasse facilement car il n'entraîne que de "petites" réorganisations de la polarisation en raison du fort recouvrement orbital entre les deux positions. Le grand polaron a été essentiellement caractérisé dans les semi-conducteurs [38].

- Lorsque la masse effective m^* devient importante, l'énergie cinétique du porteur de charge est faible. Ce dernier est fortement localisé et son énergie totale W_p est principalement due au terme d'énergie potentielle W' :

$$W_p \approx W' \approx -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_p r_p} \quad (\text{II.9})$$

L'évaluation du rayon du polaron r_p , que l'on appelle alors "petit polaron", se calcule à partir d'une approximation du spectre de phonons optiques [35] :

$$r_p \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (\text{II.10})$$

où N est le nombre de sites polaroniques par unité de volume.

Si l'on applique la formule (II.10) au saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ où la densité des sites polaroniques est sensiblement la moitié de la densité atomique égale à $3.92 \cdot 10^{27}$ atomes / m^3 , on trouve un rayon de polaron $r_p \approx 2.5$ Å. En fait, Austin a montré que dans les composés fortement ioniques le rayon de polaron est de l'ordre de 1 Å, c'est-à-dire inférieur aux distances interatomiques. Par exemple, Austin et Mott [35] donnent pour TiO_2 et NiO des rayons de polarons respectifs de 1 Å et 1.1 Å

On admettra donc que dans les oxydes (MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , YSZ) et les verres étudiés ici, le polaron a un rayon inférieur aux distances interatomiques.

II-1.3.b.iii Conduction polaronique

La forte densité des sites polaroniques entraîne un certain recouvrement entre deux sites adjacents. Ce recouvrement donne alors naissance à une bande polaronique de largeur $\Delta W_p = 2 J_p$ où J_p est l'intégrale d'échange, exactement comme le recouvrement orbital du solide donne naissance aux bandes de valence et de conduction (figure II.3). Une conduction

par bande est donc possible mais n'intervient qu'à basse température en dessous de $\theta_D/2$ ou θ_D est la température de Debye du cristal [38]. Elle se fait sans énergie d'activation par un déplacement analogue au mouvement dans une bande de conduction avec une mobilité $\mu = e \tau / m^*$, où τ est le temps moyen entre deux collisions. La bande polaronique étant étroite et inférieure à kT , tous ses états sont également peuplés, de sorte que la mobilité prend la forme :

$$\mu \simeq \frac{e a^2}{\hbar^2} \tau \frac{J_p}{kT} \quad (\text{II.11})$$

dans laquelle a est le paramètre cristallin. On voit donc qu'à très basse température la mobilité varie comme l'inverse de la température absolue.

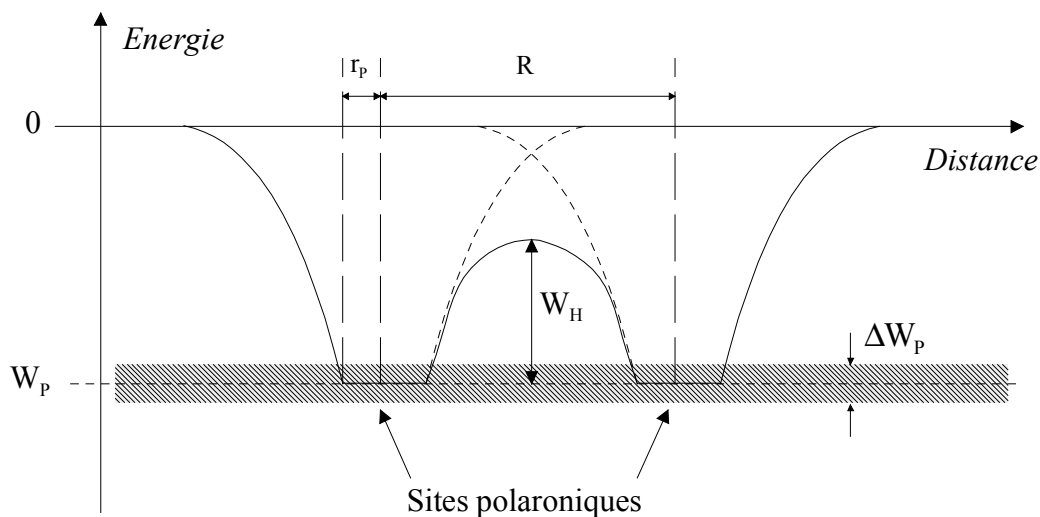


Figure II.3 : Sites polaroniques.

Comme le montre la figure II.3, un mécanisme par sauts est également possible mais exige une énergie d'activation fournie par les phonons (activation thermique). Le saut se fait par passage de la barrière de potentiel W_H . L'analyse détaillée de la mobilité est assez complexe car il faut distinguer les processus de déplacements adiabatiques par "tunneling", des processus non-adiabatiques [38].

Dans les deux cas, la mobilité prend la forme :

$$\mu_D = \mu_0 \exp(-W_H / kT) \quad (\text{II.12})$$

avec $\mu_0 \propto 1/T$ dans les cas adiabatiques et $\mu_0 \propto (1/T)^{3/2}$ dans les cas non-adiabatiques. Il est donc en principe possible de distinguer les 2 types de conduction par sauts, mais l'expérience montre qu'il est fait très difficile de conclure [34]. Notons cependant que la conduction par

sauts dépend très fortement du rayon r_p du polaron. Lorsque celui-ci approche la distance R qui sépare deux sites polaroniques adjacents, l'énergie d'activation W_H (figure II.3) tombe pratiquement à zéro et le processus par sauts disparaît au profit d'une conduction par bande pour laquelle l'expression (II.11) s'applique.

Mais quel que soit le processus en jeu, il apparaît toujours une possibilité de déplacement du polaron : le polaron n'est donc pas une charge piégée, c'est une charge mobile. C'est pourquoi on le désigne parfois sous le nom de polaron libre (free polaron) par opposition au polaron lié qui sera décrit lors d'un piégeage sur une impureté.

II-1.3.b.iv Lien de la bande polaronique avec la structure de bande

Les différents calculs de l'énergie d'un polaron que nous venons d'effectuer ont été présentés sans rapport avec la structure de bande du matériau (cf. § II-1.2) et on peut se demander où placer la bande polaronique ΔW_p .

Si l'on considère un milieu non polarisable, on a alors $\epsilon(\infty) = \epsilon(0) = \epsilon_0$ et l'énergie potentielle donnée par la relation (II.4) est nulle. Un porteur au repos dans un tel système doit être situé au bas de la bande de conduction. Le zéro de son énergie potentielle et le bas de la bande de conduction sont donc confondus. Si le milieu devient polarisable, l'énergie totale du porteur est abaissée de W_p . L'énergie de liaison du polaron étant négative, la bande polaronique se situe dans la bande interdite comme le montre la figure II.4. Cette énergie est assez faible de l'ordre de 0.1 eV dans les oxydes [40].

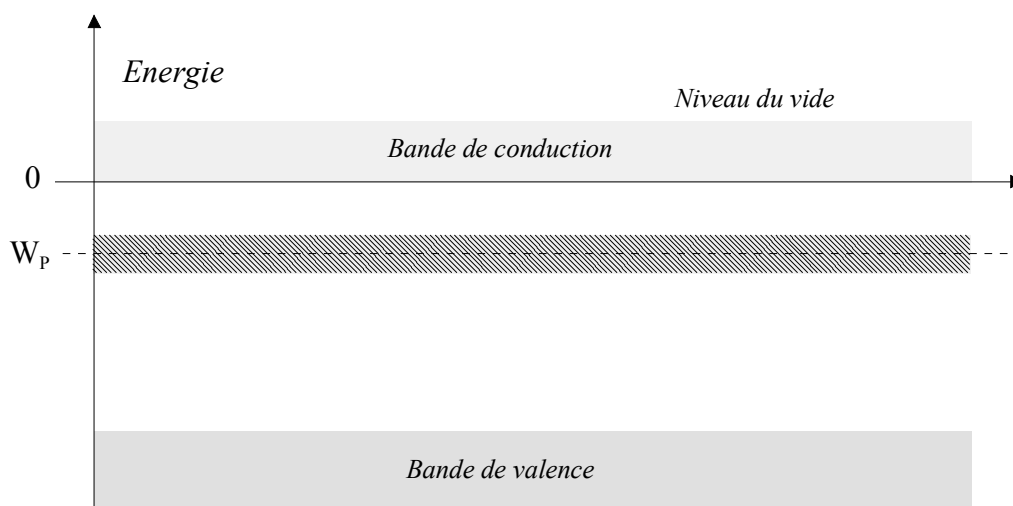


Figure II.4 : Position de la bande polaronique par rapport à la structure de bande.

II-2 Phénomènes de localisation et de piégeage des charges

On peut considérer que le polaron est l'entité représentative des propriétés de conduction de tous les solides ionocovalents monocristallins, parfaitement purs et stœchiométriques. Les défauts structuraux, les impuretés ou dopants et le désordre qu'ils entraînent sont à l'origine d'états localisés électroniques dits états d'Anderson [41] qui vont affecter la mobilité du polaron.

Dans ce qui suit, on distinguera la localisation simple d'une charge qui a juste pour effet de diminuer sa mobilité, du piégeage qui résulte d'une localisation forte réduisant sa mobilité à zéro. Dans ce cas, la charge est bloquée sur un site de manière stable. Bien entendu, un site "piégeur" à basse température peut devenir "conductif" à haute température.

II-2.1 Auto-localisation des porteurs

L'énergie totale W_p d'un porteur de charge de type "petit polaron" a été établie précédemment (relation III.9) :

$$W_p \simeq - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_p r_p} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{avec } \frac{1}{\epsilon_p} = \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right].$$

Selon Blaise [42], les défauts structuraux modifient localement la permittivité diélectrique du milieu $\epsilon(\infty)$. On en déduit une variation ΔW_p de l'énergie totale du polaron lorsqu'il se trouve sur un défaut en différenciant la relation (II.13) par rapport à $\epsilon(\infty)$, expression dans laquelle, on considère que $1/\epsilon(0)$ est négligeable devant $1/\epsilon(\infty)$, soit :

$$\Delta W_p = E_R \frac{r_B}{r_p} \frac{\Delta\epsilon(\infty)}{\epsilon^2(\infty)} \quad (\text{II.14})$$

Donc si $\Delta\epsilon(\infty) < 0$, ce qui correspond à une baisse locale de la permittivité électronique, l'énergie totale du polaron passera de W_p à $W_p + \Delta W_p$. On observera alors un effet liant et le polaron tombe dans un puits qui constitue un site de localisation (figure II.5). Or la constante diélectrique peut être reliée à la polarisabilité par la relation de Clausius-Mosotti [43] :

$$\frac{\varepsilon(\infty) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\infty) + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (\text{II.15})$$

où N_i est la densité d'atomes de type i et de polarisabilité électronique α_i . On en déduit donc que la localisation d'un polaron sur un site est associée à une diminution locale de la polarisabilité autour de ce site.

Si le porteur est ainsi localisé pendant un temps supérieur à un temps caractéristique de l'ordre d'une période de vibration atomique ($\approx 10^{-12}$ s.), les ions qui l'entourent ont le temps de se déplacer ce qui renforce la localisation du porteur. L'énergie du porteur est alors à nouveau abaissée de ΔW_{ion} (figure II.5) d'où il peut en résulter un piégeage stable du polaron.

Cette description de la localisation et du piégeage d'un polaron est en accord avec les résultats expérimentaux sur deux oxydes très purs et stœchiométriques recuits à haute température (1500°C), l'oxyde de magnésium et l'alumine monocristalline.

Ainsi, dans une structure parfaite où tous les sites cationiques sont équivalents, il n'y a pas d'auto-localisation du polaron possible. C'est effectivement ce que l'on observe sur l'oxyde de magnésium dont la structure cubique à haute symétrie ne présente que des sites cationiques Mg^{2+} . Expérimentalement, il a été montré par spectroscopie Auger et par la méthode du miroir [2,44-46] que MgO monocristallin et stœchiométrique ne présente pas d'accumulation de charges significatives, à des températures comprises entre -180°C et l'ambiante. A contrario, dans le cas du saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) traité dans les mêmes conditions que MgO , on constate une forte accumulation de charges entre -180 et -20°C [2,45,46] alors qu'à température ambiante et au dessus, celles-ci ne s'accumulent pas [47,48] comme dans MgO . Le piégeage à basse température est attribué à une symétrie plus faible du réseau (hexagonale) où certains sites octaédriques sont inoccupés par des atomes d'aluminium [49]. Ces sites sont à l'origine du piégeage des polarons ainsi qu'en atteste la simulation réalisée par Rambaut [50].

Dans un matériau très pur, il peut donc y avoir localisation et piégeage stable des charges dus à la structure. D'un point de vue énergétique, la variation d'énergie du polaron sans relaxation du milieu l'environnant, est faible, de l'ordre de 0.01 eV à 0.1 eV [40]. Bien entendu, la présence d'impuretés ou de dopants et de défauts de structure vont également conduire à une localisation du polaron.

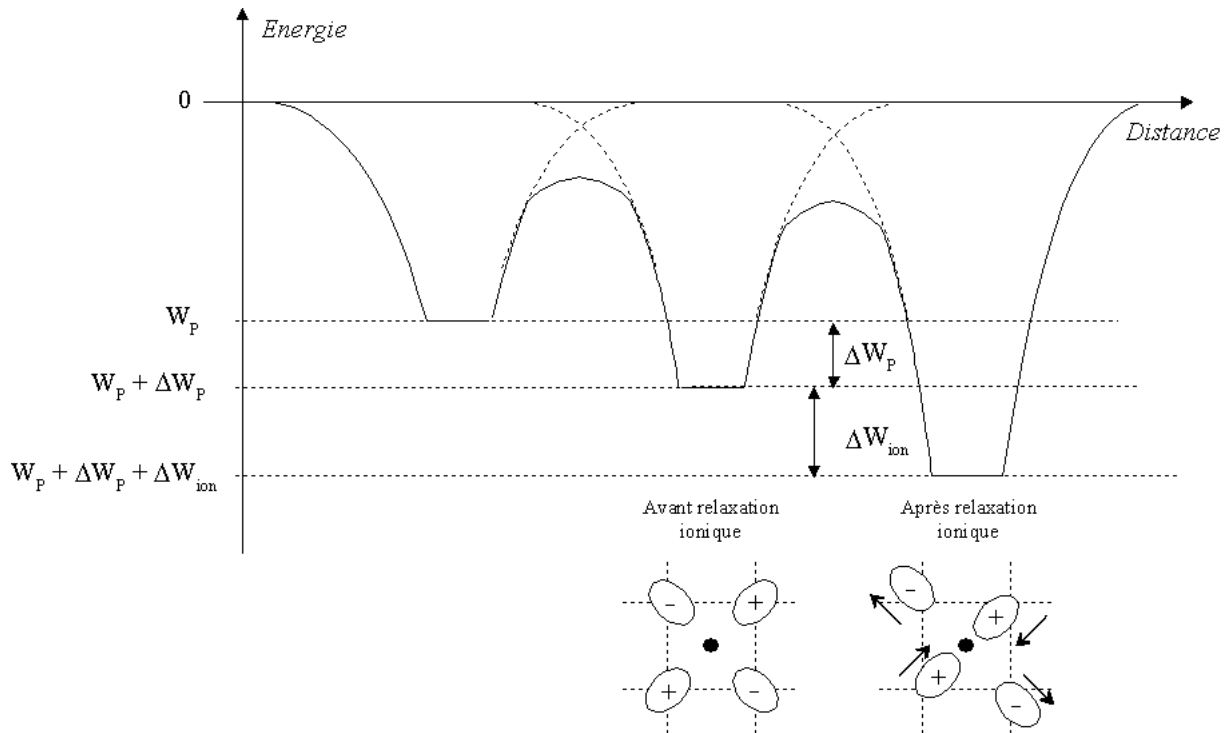


Figure II.5 : Niveaux polaroniques avant et après relaxation ionique.

II-2.2 Localisation due au désordre dans la bande de conduction

Les travaux d'Anderson [41] ont montré que dans un milieu où le potentiel V_0 variait aléatoirement d'un site à l'autre, la localisation d'électrons pouvait se produire si la composante aléatoire du potentiel était suffisamment forte. La localisation au sens d'Anderson n'intervient que si le rapport V_0/B , où B est la largeur de la bande considérée, est supérieur à une valeur critique de l'ordre de 2.

Ainsi, si $V_0/B < 2$, faible V_0 , la phase de la fonction d'onde des électrons varie d'une manière aléatoire au passage d'un site à l'autre, sans qu'il y ait blocage à la conduction. Par contre, si $V_0/B \geq 2$, il apparaît alors une localisation de charge et au zéro absolu, il y a blocage total de la conduction. A plus haute température apparaît une conductivité activée thermiquement.

Même si le critère de localisation d'Anderson n'est pas satisfait, les états électroniques liés au désordre ont tendance à se localiser dans les "queues" de bandes. Dès lors, ce sont les frontières entre bandes interdites et bandes des états électroniques étendus qui deviennent mal définies (figure II.6). C'est ainsi que Mott [51] a introduit des énergies critiques E_K et E'_K

dites seuils de mobilité qui séparent les états étendus des états localisés dans les queues de bandes (figure II.6). Ce schéma est représentatif de tous les isolants désordonnés.

Ainsi, un électron injecté dans la bande de conduction est ici localisé dans la queue de bande de conduction (et non pas piégé) contrairement au cas du cristal parfait où il se trouvait sur des états étendus et symétriquement, un trou de la bande de valence est localisé dans la queue de bande de valence.

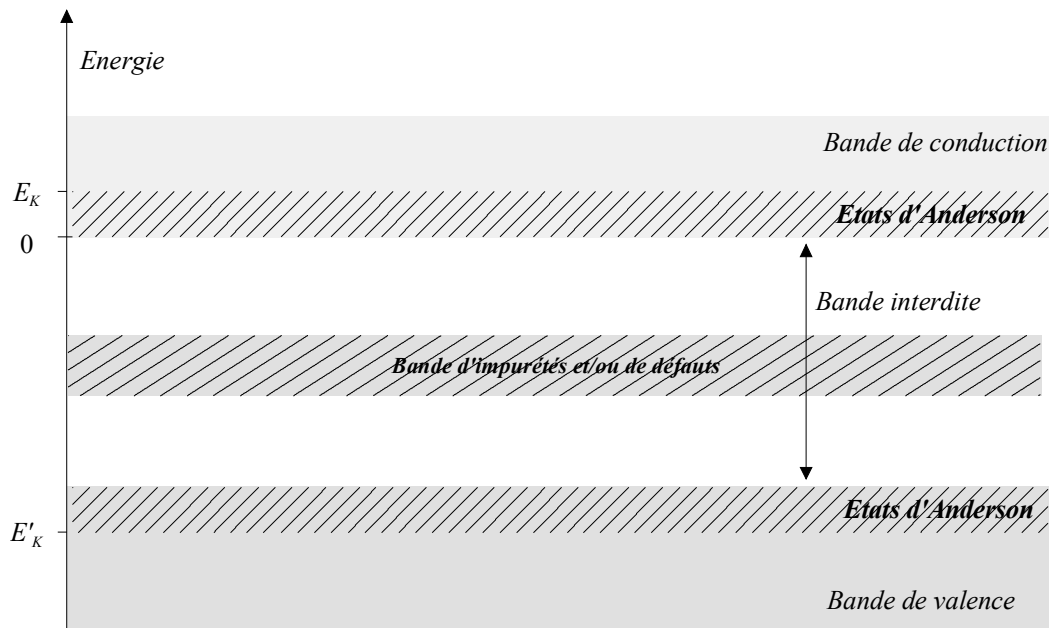


Figure II.6 : États localisés (ou états d'Anderson) dans la structure de bande d'un isolant contenant des impuretés et/ou défauts. E_K et E'_K sont respectivement les seuils de mobilité des électrons et des trous.

Blaise [52], en utilisant le formalisme développé par Mott [51], a étudié la mobilité des porteurs de charges dans les isolants "désordonnés".

Conduction dans les queues de bandes

La figure II.7, extraite des travaux de Blaise [52], montre la variation en fonction du désordre de la mobilité effective $\mu^* = \mu_{\text{ext}}^* + \mu_{\text{hop}}^*$, où μ_{ext}^* et μ_{hop}^* sont respectivement les mobilités effectives dans les états étendus et dans les états localisés. Le degré de désordre est exprimé par le rapport N_C/N où N_C est la densité des états localisés en bas de la bande de conduction et N la densité atomique du matériau.

La mobilité dans les états étendus décroît avec le désordre tandis que celle dans les états localisés croît avec l'augmentation du désordre. Ainsi, à très bas degré de désordre

($N_C/N \approx 10^{-3}$), la conduction sur les états étendus de la bande de conduction au dessus de E_K est largement dominante. La mobilité effective des électrons est alors élevée. Le modèle de calcul proposé par Blaise donne pour une alumine monocristalline pure $\mu_{ext}^* = 266 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ valeur proche de la mobilité intrinsèque $\mu_{int} = 200 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ mesurée expérimentalement [34]. L'isolant peut donc assimiler et évacuer vers la masse une grande quantité de charges à température ambiante. Ce cas est représentatif des expériences de Vallayer [2,45,46] menées sur des échantillons purs d'alumines monocristallines dont le rendement de piégeage est nul à température ambiante (voir § II-3.1).

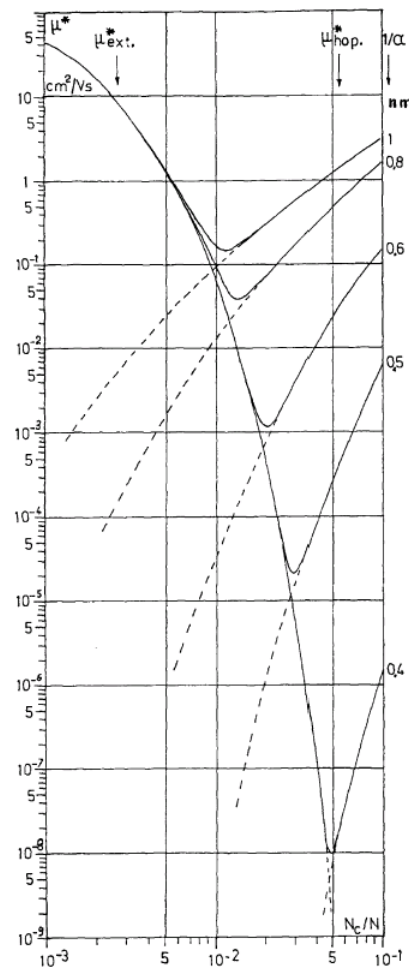


Figure II.7 : Variation de la mobilité effective des électrons en fonction du désordre d'après Blaise [52].

A l'inverse, lorsque le désordre est élevé ($N_C/N \approx 5 \cdot 10^{-2}$), la mobilité effective prédominante est celle dans les états localisés. En effet, la grande valeur du seuil de mobilité E_K fait que la densité d'électrons dans les états étendus est extrêmement faible. On notera que pour des valeurs de l'extension de la fonction d'onde $1/\alpha > 0.6 \text{ nm}$, la mobilité effective peut

atteindre des valeurs élevées dans les états localisés. Lorsque la densité des défauts est importante, la probabilité de sauts successifs des électrons d'un site à l'autre augmente et la mobilité effective dans les états localisés devient suffisamment élevée pour engendrer un courant au sein de l'échantillon et une expansion de la charge injectée.

Aux états intermédiaires de désordre ($10^{-2} \lesssim N_C/N \lesssim 5.10^{-2}$), la mobilité dans les états étendus diminue tandis que celle dans les états localisés augmente. La mobilité effective totale passe alors par un minimum et l'on assiste à une forte accumulation de charges. La relaxation de ces charges est extrêmement lente de sorte que la seule manière de réguler cet excès de charges, lors d'une irradiation électronique, est l'émission électronique secondaire.

La localisation des trous au sommet de la bande de valence se décrit d'une manière identique. Mais comme ils sont en général bien moins mobiles que les électrons, les charges positives accumulées relaxeront beaucoup plus lentement.

II-2.3 Localisation et piégeage sur les défauts et impuretés

Les défauts ponctuels intrinsèques présents dans les matériaux sont de nombreuses sortes (lacunes, interstitiels, atomes de substitution) mais toutes les études montrent que les lacunes sont les défauts les plus nombreux dans les composés Al_2O_3 , MgO , SiO_2 ou dans la zircone stabilisée à l'yttrium YSZ [49,53-58].

Dans le cristal d'alumine, les lacunes sont en grande majorité des lacunes anioniques d'oxygène car leur énergie de formation est deux fois plus faible (25 eV) que l'énergie de formation des lacunes cationiques d'aluminium (55 eV) [49,53]. Une lacune d'oxygène, appelée centre F, est doublement chargée du fait de l'absence de l'ion O^{2-} . Un centre F^{2+} est donc susceptible de piéger un ou deux électrons pour former respectivement un centre F^+ et un centre neutre F^0 ou F. Le piège est très stable avec une énergie de liaison de plusieurs eV : 3.8 eV pour le piégeage d'un premier électron faisant passer F^{2+} à F^+ et 3.0 eV pour le piégeage d'un second électron faisant passer F^+ à F [56,59]. Un dépiégeage thermique du porteur ne peut donc pas intervenir à température ambiante (300 K) où $kT \approx 0.026$ eV.

Dans le cas de l'oxyde de magnésium, le centre F^{2+} peut capturer un électron de manière très stable [53]. Dans SiO_2 , les défauts ponctuels sont appelés centre E'. Ils sont de même nature et tout aussi stables que les centres F de l'alumine ou de l'oxyde de magnésium [57,60].

Pour la zircone stabilisée à l'yttria, YSZ (9 % at. Y_2O_3), le cation substituant Y^{3+} a une valence plus faible que celle du cation initial Zr^{4+} , des lacunes d'oxygène sont alors créées pour maintenir la neutralité du réseau. Elles sont responsables de la création d'un niveau de piège situé à 1.6 eV sous le bas de la bande de conduction [58].

Les impuretés sont également responsables de l'apparition de niveaux de pièges profonds pour les charges. Elles peuvent avoir soit le rôle de donneur vide chargé positivement soit celui d'accepteur vide neutre. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de DiMaria [57] ou Buchanan [53] qui ont étudié en détail les phénomènes de charges dans des couches de SiO_2 , différemment dopées. Ainsi, DiMaria montre que la présence de l'ion sodium Na^+ est responsable de la création d'un niveau de piège situé à 2.4 eV sous le bas de la bande de conduction, tandis que Buchanan montre que les ions As^+ sont responsables d'un niveau de piège situé à 3.3 eV sous le bas de la bande de conduction. Il apparaît encore ici que ces pièges sont très profonds et que la probabilité de dépiégeage par activation thermique est très faible.

La présence de tous les défauts dus aux impuretés se traduit par la modification de la structure de bande de l'isolant. Lorsque leur densité est assez grande, une bande d'énergie supplémentaire dite bande d'impuretés apparaît dans la bande interdite. Sur la figure II.8, sont regroupés les niveaux énergétiques associés à l'auto-piégeage du polaron et au piégeage d'un électron sur les impuretés. Sur ce schéma figure également le niveau de piège pour un trou dont la situation est semblable à celle de l'électron que nous venons de traiter. Le niveau de ce piège se situe également dans la bande interdite, souvent proche de la bande de valence. La largeur de cette bande d'impuretés est d'autant plus importante que la concentration en impuretés est élevée.

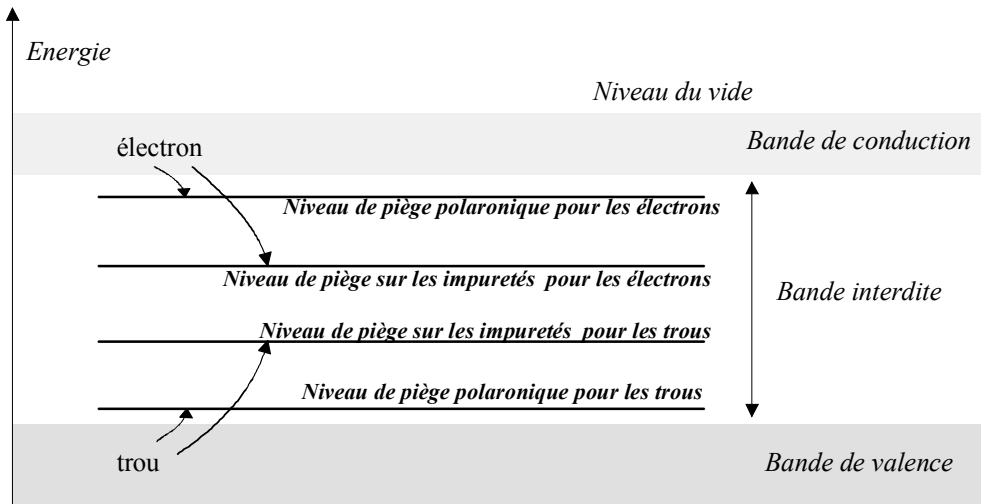


Figure II.8 : Structure schématique de bandes d'énergie d'un matériau isolant et niveaux de piège polaronique et de défauts ou d'impuretés. La position relative des niveaux est donnée à titre indicatif.

Conduction dans la bande d'impuretés

Dans son modèle de transport de charges, Blaise [52] fait l'hypothèse que la conduction est entièrement assurée par les électrons injectés dans la bande de conduction. Il n'inclut donc pas la mobilité des charges dans la bande d'impuretés (figure II.6).

Si la concentration des impuretés est faible, la localisation d'Anderson est forte dans la bande d'impuretés en ce sens que l'extension $1/\alpha$ de la fonction d'onde est inférieure à la distance moyenne R_D entre les états d'impuretés. Les électrons n'ont alors pas le choix de leur site de saut, ils doivent sauter sur le site le plus proche donc, en reprenant l'expression de Blaise (réf. [52], équation (3)), on peut écrire la mobilité dans la bande d'impuretés :

$$\mu_{\text{hop}}^D = \frac{1}{6} v_{\text{ph}} \frac{eR_D^2}{kT} e^{-2\alpha R_D - W_D / kT} \quad (\text{II.16})$$

où W_D est l'énergie d'activation du saut, e la charge électrique et v_{ph} la fréquence du phonon rendant le déplacement possible.

La conduction est donc dépendante de la température et de la concentration en impuretés :

- Si $W_D / kT \gg 2\alpha R_D$, la conduction sera essentiellement activée thermiquement dans tout le domaine de concentration où cette condition est remplie.
- Si $W_D / kT \ll 2\alpha R_D$, la conduction sera faiblement activée thermiquement mais très sensible à la concentration en impuretés. A faible concentration, la distance entre les impuretés est grande et la conduction dans la bande d'impuretés disparaît. On se

retrouve dans le cas du piégeage de charges électriques décrit au paragraphe II-2.1 dans lequel le niveau de liaison est profond. L'action de polarisation sur les premiers voisins est alors très forte au point de pouvoir produire une distorsion locale de la structure et donc une localisation d'énergie qui fragilise le matériau (formation d'un état métastable).

II-3 Dépiégeage

Une distribution de charges peut relaxer si une énergie suffisante lui est apportée soit par les vibrations du réseau cristallin, c'est-à-dire les phonons, soit par abaissement de l'énergie d'activation des pièges sous l'effet d'un champ électrique par effet Poole-Frenkel [53,61].

II-3.1 Dépiégeage thermique

Pour décrire le dépiégeage thermique, on utilise la statistique de Boltzmann :

$$e^{-\Delta E / kT} \quad (\text{II.17})$$

où ΔE est la différence entre deux niveaux d'énergie, k la constante de Boltzmann et T la température du matériau.

En prenant comme référence le bas de la bande de conduction, un électron piégé sur un niveau d'énergie négative $-E_{a,el}$ de la bande interdite doit atteindre le bas de la bande de conduction pour être dépiégé. La probabilité de dépiégeage de cet électron, vue comme une transition mono-électronique, est proportionnelle à $e^{-E_{a,el}/kT}$ (figure II.9). D'une manière symétrique, la probabilité de dépiégeage d'un trou sera proportionnelle à $e^{-(E_g - E_{a,tr})/kT}$ où $-E_g$ est le sommet de la bande de valence.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'énergie d'activation des pièges varie de quelque 0.1 eV pour les pièges polaroniques (voir § II-2.1) à quelques eV pour les pièges dus aux impuretés et défauts (voir § II-2.3). Ainsi, si l'on considère l'intervalle donné par Stoneham [40] pour les profondeurs de pièges polaroniques comprises entre 0.01 eV et 0.1 eV, la probabilité de dépiégeage pour des pièges peu profonds est très grande à température ambiante (300 K), comme le montre la figure II.10. Mais il en va tout autrement pour les pièges dus aux impuretés et défauts. Par exemple, pour l'ion arsenic As^+ dans la

silice qui est responsable de la création d'un niveau de piège situé à 3.3 eV sous le bas de la bande de conduction [53], la probabilité de dépiégeage thermique valant environ 7.10^{-56} à 300 K est tout à fait improbable.

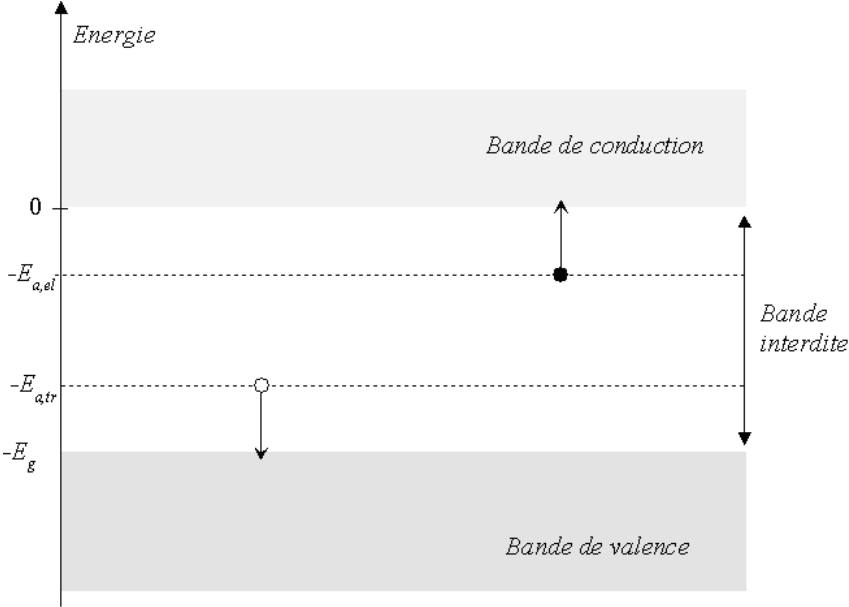


Figure II.9 : Structure de bande simplifiée d'un isolant et énergies d'activation des pièges pour les électrons ($- E_{a,el}$) et les trous ($- E_{a,tr}$).

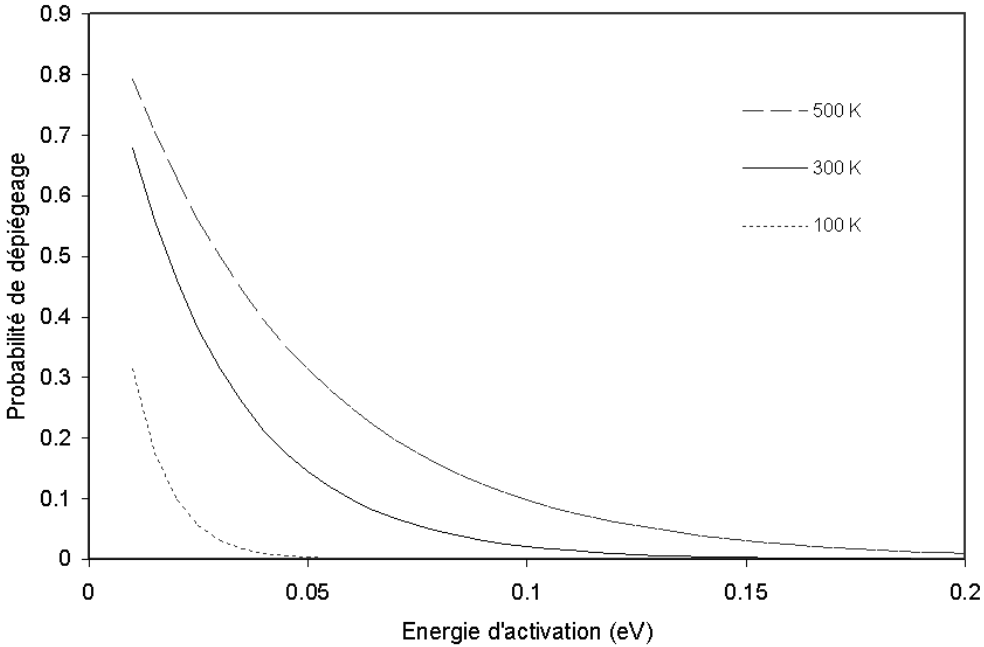


Figure II.10 : Probabilité de dépiégeage d'un porteur de charge en fonction de l'énergie d'activation du piège pour trois températures du matériau.

Quoiqu'il en soit, le processus de dépiégeage par transition à un électron est toujours endothermique. En fait, deux expériences [2,46,62] ont montré que le processus de dépiégeage ne résultait pas de transitions mono-électroniques.

Lors de ses mesures en température sur un monocristal d'alumine pure et stœchiométrique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ recuit à haute température (1500°C pendant 4h.), Vallayer [2-46] remarque que le rendement de piégeage $\Pi(T)$, qui est le rapport entre la quantité de charges piégées et la quantité de charges injectées, présente une hystérésis par rapport à la température (figure II.11). Lorsque la température croît, le piégeage chute brutalement à partir de $T_d = 20^\circ\text{C}$ tandis que lorsque la température décroît, le piégeage n'apparaît qu'à partir de $T_p = -20^\circ\text{C}$. T_d et T_p sont appelés respectivement températures de dépiégeage et de piégeage. Cette hystérésis s'interprète de la manière suivante.

Lorsque la température croît, l'agitation thermique, faible tant que $T < T_d$, permet la relaxation des ions autour de la charge ce qui conduit à un état de piégeage stable (cf. § II-2.1). Lorsque $T > T_d$, l'agitation thermique s'oppose à la relaxation des ions et le piégeage disparaît. C'est l'inverse qui se produit lorsque la température décroît. Les températures différentes T_p et T_d caractérisent les processus d'enfermement et de libération de la charge par le milieu environnant.

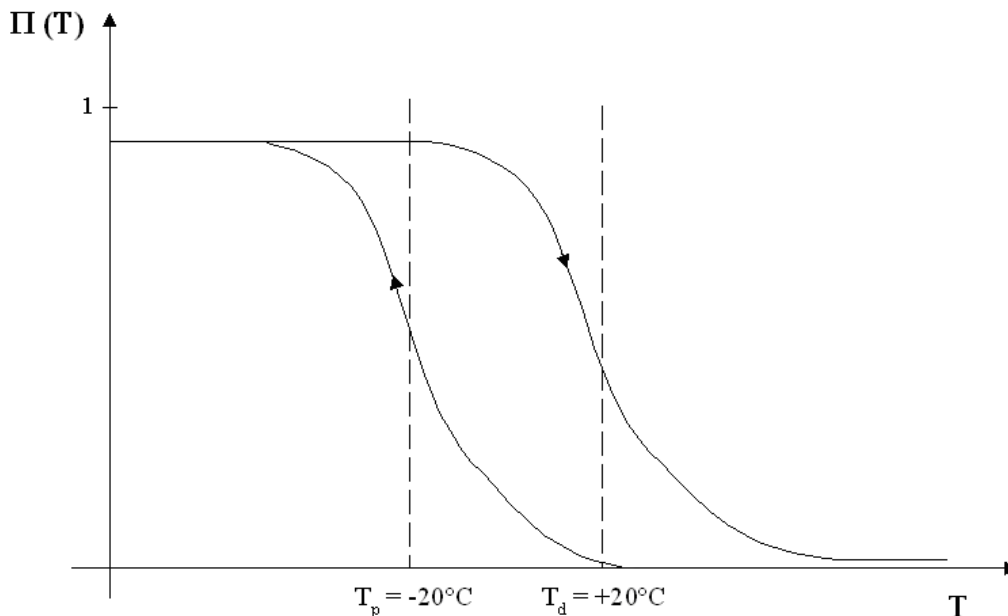


Figure II.11 : Courbes de rendement de piégeage d'un monocristal d'alumine pur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température d'après Vallayer [2,45,46].

La seconde expérience est une étude calorimétrique [62] qui montre que les processus de piégeage sont endothermiques et ceux de dépiégeage exothermiques. C'est un résultat qui va complètement à l'encontre de celui attendu des transitions mono-électroniques décrit au début de ce paragraphe. Il s'interprète à nouveau par la relaxation du réseau. Dans une situation de piégeage, le réseau environnant est contraint et forme un état métastable qui libère son énergie au moment du dépiégeage, d'où un processus globalement exothermique enregistré. C'est évidemment l'inverse qui se produit lors du piégeage.

Ainsi, il apparaît clairement que le piégeage et le dépiégeage d'une charge dans les matériaux ionocovalents relèvent de processus collectifs de déformation du réseau.

II-3.2 Dépiégeage sous champ électrique

Lorsque la température est trop faible pour permettre un dépiégeage thermique, son action, conjuguée avec celle d'un champ électrique (effet Poole-Frenkel) peut conduire au dépiégeage du porteur.

A la température ambiante, l'application d'un champ électrique F entraîne selon son intensité [54,57,63] :

- un dépiégeage nul si $3 \lesssim F \lesssim 5 \text{ MV.cm}^{-1}$,
- une forte compétition entre piégeage et dépiégeage pour $5 \lesssim F \lesssim 7 \text{ MV.cm}^{-1}$,
- un très fort dépiégeage pour $7 \lesssim F \lesssim 12 \text{ MV.cm}^{-1}$.

Ce phénomène de dépiégeage sous champ intense a été interprété par l'effet Poole-Frenkel.

Considérons un puits de potentiel coulombien $V(\vec{r})$ à symétrie sphérique, créé par un porteur de charge e et soumis à un champ électrique \vec{F} :

$$V(\vec{r}) = -e \vec{F} \cdot \vec{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}|} \quad (\text{II.18})$$

où \vec{r} est la position d'un point de l'espace par rapport au centre du piège et $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ la permittivité diélectrique du matériau. Un tel potentiel est représenté figure II.12.

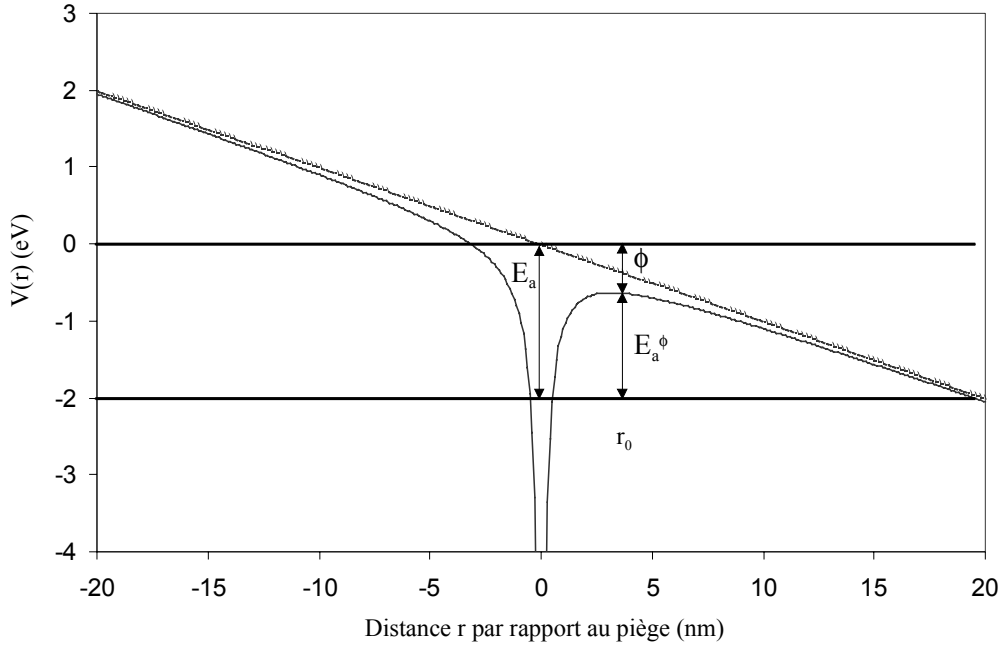


Figure II.12 : Modèle du puits de potentiel pour un site de piégeage coulombien. L'énergie potentielle est $V(r)$, la référence d'énergie est ici arbitraire. Un champ de module F (1 MV/cm) est appliqué sur le piège centré en $r = 0$, l'énergie d'activation du piège en l'absence de champ est de $E_a = 2$ eV et E_a^ϕ en champ non nul. $\Delta\Phi$ est l'abaissement de barrière par effet Poole-Frenkel.

L'énergie nécessaire pour dépiéger la charge en absence de champ est E_a tandis qu'en présence d'un champ, la barrière sera abaissée par effet Poole-Frenkel d'une valeur $\Delta\phi$ telle que l'énergie d'activation devienne :

$$E_a^\phi = E_a - \Delta\phi$$

Pour trouver l'expression de $\Delta\phi$, on cherche l'extremum local du potentiel en r_0 :

$$\left. \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \quad \text{soit} \quad r_0 = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon F}} \quad \text{et} \quad V(r_0) = -\frac{2e^{3/2}}{(4\pi\epsilon)^{1/2}} F^{1/2}.$$

L'abaissement de barrière est donc :

$$\Delta\phi = \beta_{PF} F^{1/2} \quad \text{avec} \quad \beta_{PF} = C \frac{e^{3/2}}{(\pi\epsilon)^{1/2}} \quad (\text{II.19})$$

où C est une constante de conversion des unités permettant d'exprimer le champ électrique F en MV/cm et $\Delta\phi$ en eV ($C = 10^4/e$).

Cet effet bien connu dans les gaz est certes critiquable pour les solides du fait de leur forte densité atomique. Cependant, il a été montré expérimentalement [64,65] que les mobilités

mesurées dans des matériaux organiques pouvaient être mises sous la forme :

$$\mu \propto \exp\left(-\frac{E_a - \beta F^{1/2}}{kT}\right),$$

expression dans laquelle les valeurs de β sont très proches de celles

β_{PF} . Plus récemment, des simulations de transports par sauts [66] dans un milieu à pièges coulombiens font naturellement apparaître un comportement de type Poole-Frenkel avec un coefficient $\beta = 0.308 \text{ eV.MV}^{-1/2}.\text{cm}^{1/2}$ très légèrement différent du coefficient β_{PF} calculé à l'aide de l'expression (II.19) : $\beta_{PF} = 0.379 \text{ eV.MV}^{-1/2}.\text{cm}^{1/2}$ pour $\epsilon_r = 4$, permittivité diélectrique de la silice.

La figure II.13 donne la variation de l'abaissement de barrière par effet Poole-Frenkel en fonction du champ électrique pour les matériaux utilisés.

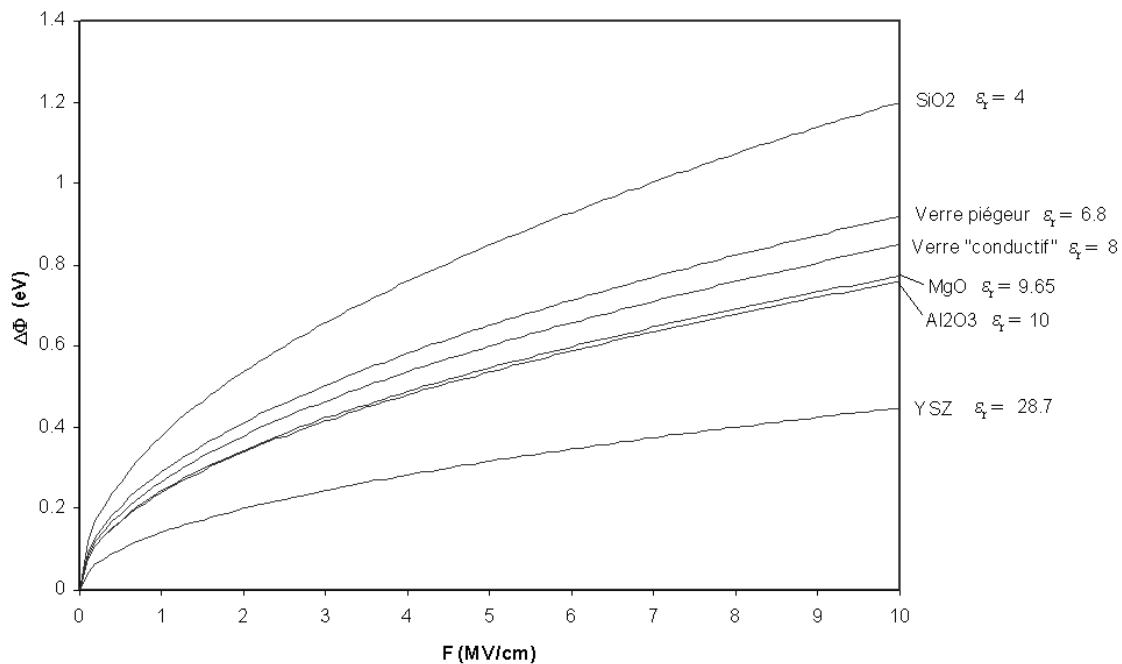


Figure II.13 : Variation de l'abaissement de barrière par effet Poole-Frenkel en fonction du champ électrique pour les matériaux utilisés.

L'abaissement de la barrière de potentiel est d'autant plus prononcé que la permittivité relative du solide est faible. Ainsi, cet abaissement peut être significatif en champ fort, pour la silice ($\epsilon_r = 4$) dont $\Delta\Phi = 1.2 \text{ eV}$ pour un champ local de 10 MV/cm. Donc, si l'énergie d'activation du piège est inférieure à l'abaissement de barrière alors que le champ local est égal à 10 MV/cm, le porteur est immédiatement dépiégé.

La figure II.14 donne, pour un échantillon d'oxyde de magnésium, la variation de probabilité de dépiégeage en fonction du champ électrique local pour différentes températures et différentes profondeurs de piège E_a .

On voit clairement sur cette figure l'importance du champ local sur la probabilité de dépiégeage. En champ nul, à température ambiante (300 K), la probabilité de dépiégeage pour une énergie d'activation de 0.5 eV est d'environ 10^{-9} . Elle devient supérieure à 0.65 pour un champ supérieur à 4 MV/cm car un tel champ crée un abaissement de barrière de 0.49 eV (cf. figure II.13).

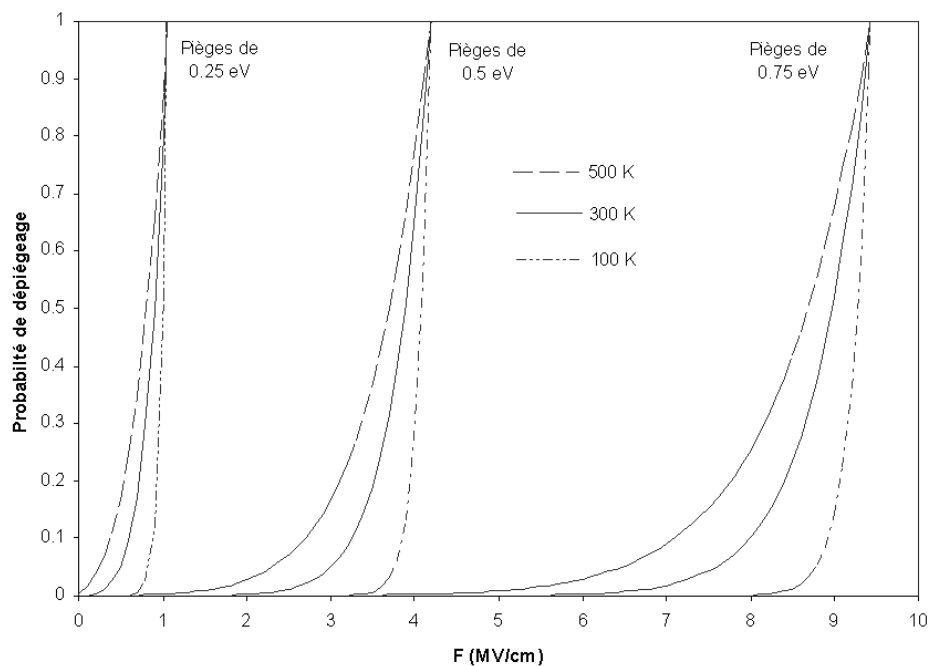


Figure II.14 : Probabilité de dépiégeage en fonction du champ électrique local pour différentes températures et différentes profondeurs de pièges dans le cas du MgO.

La probabilité de dépiégeage d'un porteur apparaît donc extrêmement dépendante du champ électrique local. Le processus de dépiégeage se fera principalement dans les zones où le champ est fort.

Ainsi, en considérant une répartition uniforme des charges piégées sur un cylindre de hauteur R , égale à la pénétration des électrons dans le matériau, et de diamètre ϕ , égal au diamètre de la sonde employée, le champ dans le matériau suivant l'axe z en un point situé à la profondeur z s'écrit ($\phi \gg R$) [67] :

$$F_z = \frac{2Q_T (2z - R)}{\pi\phi^2 R\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{II.20})$$

où Q_T est la quantité de charges piégées dans le matériau de permittivité relative ϵ_r .

La figure II.15 donne la variation de ce champ en fonction de z pour différentes quantités de charges piégées dans un oxyde de magnésium ($R = 5700$ nm pour $E_0 = 30$ keV et $\phi = 500$ μm). Le dépiégeage interviendra en premier lieu où le champ est maximum c'est-à-dire en bordure de la distribution de charges notamment en surface.

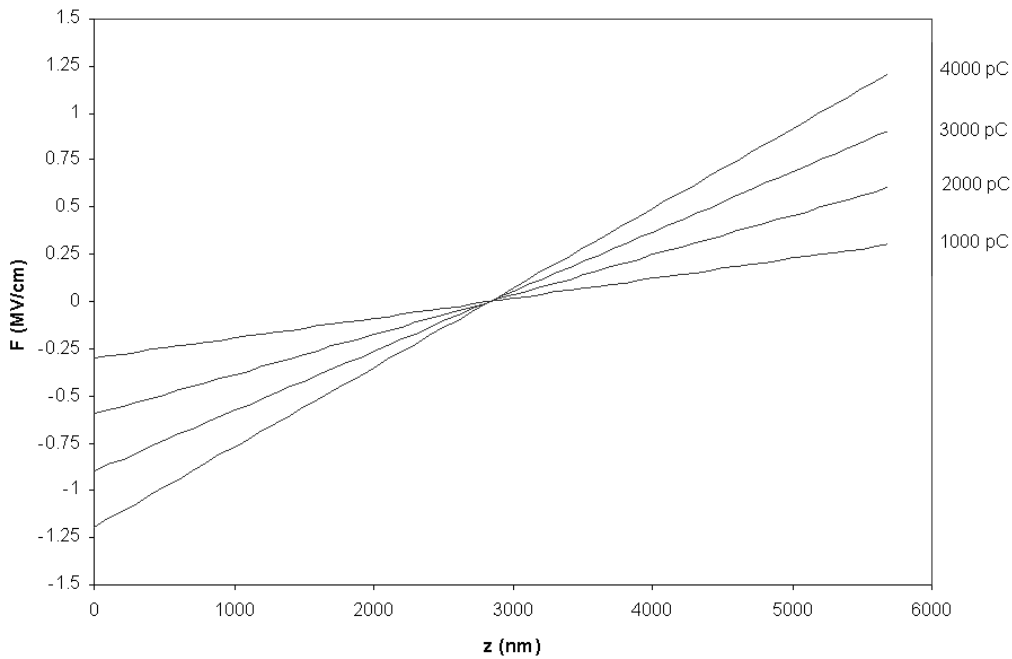


Figure II.15 : Champ créé par une distribution uniforme de charges dans MgO.

Or, il a été montré [68,69] qu'une énergie interne de nature mécanique peut être stockée autour d'une charge piégée. Elle provient de la déformation du réseau due à la polarisation et, pour une structure cubique, elle est comprise entre 5 et 10 eV par charge piégée. Ainsi, lorsque la densité de charges piégées atteint une valeur critique amenant au dépiégeage, on assiste alors à la libération de cette énergie qui, selon la capacité du matériau à l'évacuer, sera soit transformée en agitation thermique soit à l'origine d'ondes de choc susceptibles d'entraîner des phénomènes d'endommagement du matériau par claquage électrique [70].

III LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

III-1 Historique

Pour observer des objets de petites tailles (inférieurs à la résolution de l'œil humain), il faut utiliser des instruments capables d'en dissocier les composantes à la place de l'œil.

Le pouvoir grossissant des lentilles convexes, en l'occurrence les loupes, est constaté dès le XII^{ème} siècle et il faut attendre jusqu'au XVI^{ème} siècle pour voir utiliser d'un point de vue scientifique le pouvoir grossissant des lentilles. Le premier microscope fait son apparition vers le milieu du XVIII^{ème} siècle. Il s'ensuit de très nombreuses améliorations notamment sur la qualité des objectifs et des oculaires, des mouvements mécaniques permettant des mises au point de l'image de plus en plus fines et surtout sur les techniques d'éclairage de l'objet observé. Ce système, grâce à son faible coût, reste encore de nos jours, le principal outil microscopique. Mais une onde lumineuse ne permet de distinguer deux points que si sa longueur d'onde est inférieure ou de l'ordre de la distance séparant ces points ; c'est pourquoi le pouvoir séparateur du microscope en lumière visible de longueur d'onde 800 nm est limité à 400 nm. Un microscope optique a donc au mieux une résolution de 400 nm. Pour obtenir une meilleure résolution, il fallait donc trouver un substitut à la lumière visible c'est-à-dire une onde ayant une longueur d'onde plus courte.

Or, dès le début du XX^{ème} siècle, la mécanique quantique a montré que les particules possédaient une double nature : elles avaient soit un aspect corpusculaire, soit un aspect ondulatoire. On résume cette dualité en associant une onde à chaque particule selon la relation de Louis de Broglie (1924) : $\lambda = h / mv$ où λ , m et v sont respectivement la longueur d'onde, la masse et la vitesse de la particule et h la constante de Planck ($h = 6.63.10^{-34}$). On obtient ainsi des longueurs d'ondes beaucoup plus courtes que la longueur d'onde de la lumière visible. Pour des électrons accélérés sous une tension de 30 kV, la résolution ultime, c'est-à-dire sans aucune aberration, est de 7.10^{-3} nm, bien inférieure à la distance interatomique de l'ordre de 0.2 nm.

Or, les moyens techniques disponibles à l'époque, permettent de mettre en œuvre une source stable d'électrons qui peuvent être facilement accélérés et focalisés à l'aide d'un champ électrique ou magnétique. C'est ainsi que dès 1932, Knoll et Ruska mettent au point le

premier microscope électronique à transmission. Mais il faut attendre 1938 et le développement du tube cathodique par Von Ardenne pour que le premier Microscope Electronique à Balayage (MEB) fasse son apparition. Il s'ensuivit de très nombreuses améliorations grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley [71] à Cambridge. C'est en 1965, que Cambridge Instruments fabrique le premier microscope électronique à balayage commercial.

Mais, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, contrairement à l'onde lumineuse d'un microscope optique, l'interaction électron-matière dans un MEB n'est pas sans conséquences pour l'échantillon, en particulier lorsque celui-ci est un isolant. Nous avons vu dans le chapitre précédent les problèmes rencontrés lorsqu'on injecte des charges dans un isolant. Au sein de la communauté des microscopistes, ces problèmes ont longtemps été masqués en recouvrant la surface de l'échantillon d'un film conducteur (généralement de l'or ou du carbone) mis à la masse du microscope de façon à assurer un potentiel nul à la surface de l'échantillon.

De récentes études menées par Le Gressus et Blaise ont montré qu'il était possible de mettre à profit les phénomènes de charges [72,73] en utilisant l'effet miroir produit par les charges piégées. C'est la méthode dite du "miroir". Elle a bénéficié de nombreux développements et a notamment permis de mesurer la capacité de piégeage de charges d'oxydes purs ou dopés [2,46,48,49]. Une expérience miroir est réalisée en deux étapes. Une première étape, dite d'implantation, consiste à injecter "ponctuellement" une charge négative dans la cible isolante grâce à un faisceau d'électrons dont l'énergie E_i est généralement de l'ordre de 20 à 30 keV. La seconde étape, dite d'observation, consiste alors à balayer la surface chargée grâce au même faisceau électronique dont l'énergie E_o , plus faible, est généralement comprise entre quelques centaines d'eV et quelques keV.

Lors de l'observation, le faisceau électronique, dévié par le champ électrostatique généré au voisinage de la surface par la distribution de charges implantées dans l'échantillon, n'atteint pas la surface de la zone chargée (figure III.1.a). Les électrons primaires viennent alors percuter les parois de la chambre du MEB et les électrons produits forment une image déformée de celles-ci, dite image "miroir" (figure III.1.b).

Mais cette méthode présente plusieurs inconvénients dont le principal est que l'énergie d'implantation doit être élevée pour engendrer une charge négative de l'isolant. Il n'est donc possible d'étudier les phénomènes de charge qu'à des énergies situées bien au delà du crossover E_2 (voir figure I.23).

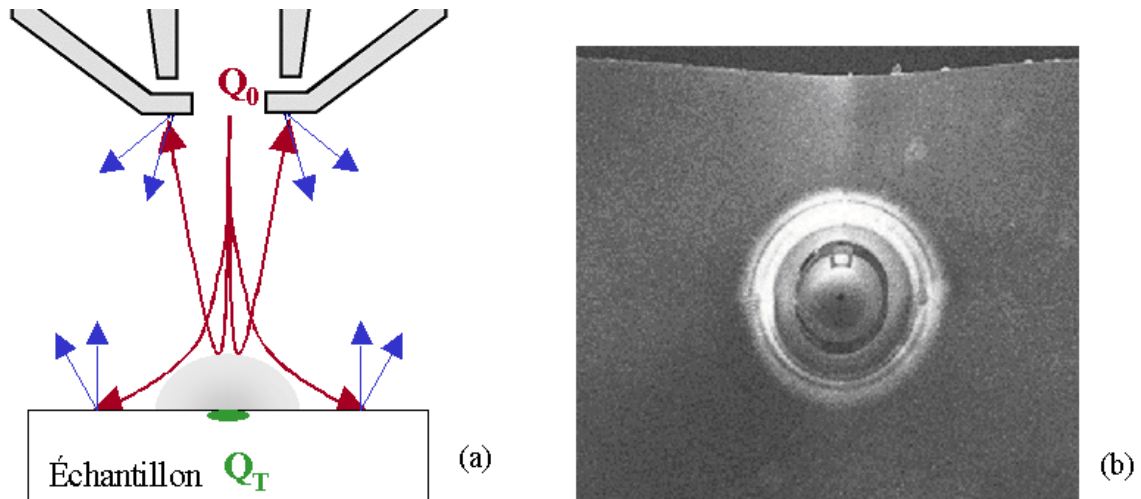


Figure III.1 : (a) Schéma de l'étape d'observation d'une expérience miroir.
 (b) Image miroir obtenue sur MgO (100), $E_i = 30 \text{ keV}$; $E_f = 5 \text{ keV}$.
 La mesure de la charge piégée dans l'échantillon se fait par mesure à différentes énergies E_f du diamètre du trou de la sortie de la colonne puis par un calcul basé sur le modèle de rétrodiffusion de Rutherford.

De nombreuses autres études sur les effets de charge observés dans un MEB ont été menées notamment par l'équipe de Cazaux de l'Université de Reims [74-79]. Ils ont montré grâce à un filtre d'énergie toroïdal que les potentiels de surface n'étaient pas si élevés que l'annonçait l'interprétation conventionnelle. Ils ont également étudiés les différents paramètres qui régissaient et conditionnaient les effets de charge d'un isolant dans un MEB dans les conditions "classiques" d'observation : haute énergie des électrons primaires, fort courant et forte dose.

III-2 Le SEM Predictscan LEO 440

On dispose d'un MEB LEO 440 (figure III.2), équipé d'un système automatisé de contrôle des condensateurs C_1 et C_2 , appelé "Optibeam system" qui optimise les courants des lentilles afin d'obtenir les meilleures performances de la colonne. Un sous-programme, appelé "Conjugate Mode", permet de focaliser le faisceau en un point fixe A situé juste au dessous du second condenseur C_2 à toute énergie et intensité demandées (figure III.2). Ainsi, lorsque le faisceau est focalisé sur l'échantillon et la colonne alignée, l'énergie et le courant du faisceau primaire peuvent être changés dans un large domaine avec un faible déplacement du spot qui peut être facilement compensé en ajustant le "Beam Shift".

Les expériences menées sur les isolants électriques sont pilotées par un programme informatique spécial appelé Predictscan.

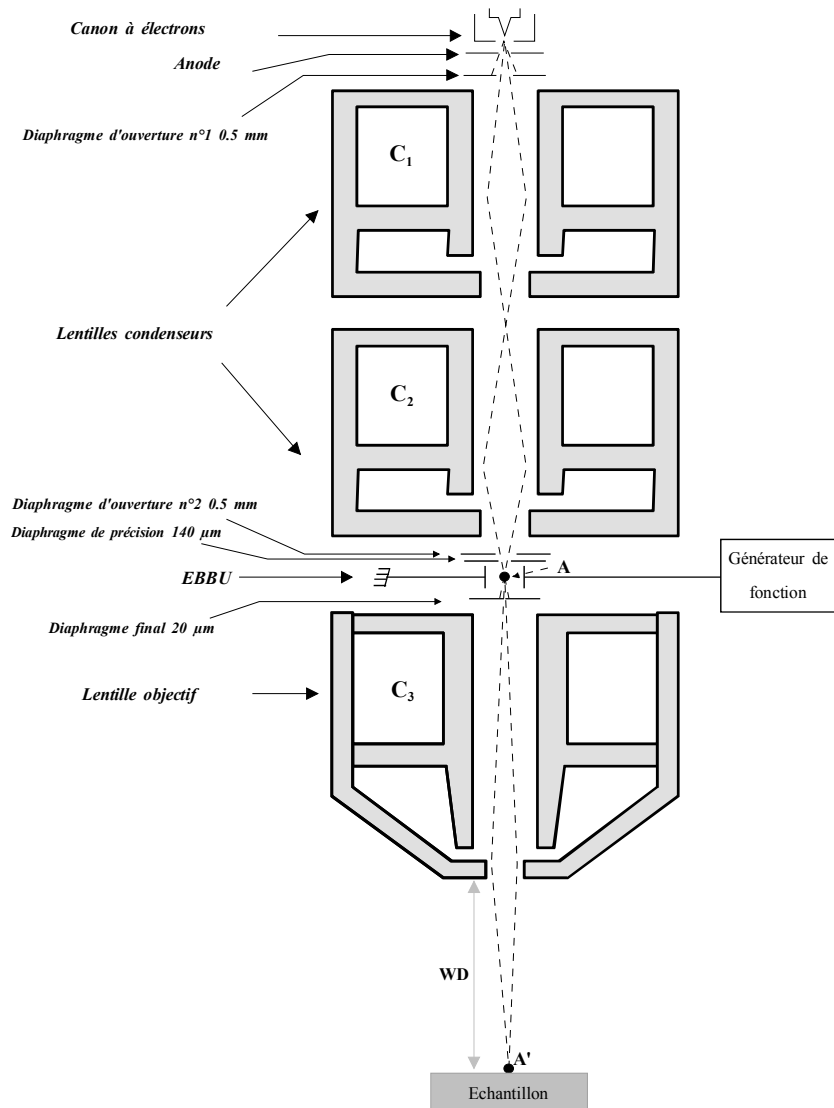


Figure III.2 : Schéma de la colonne du MEB Predictscan LEO 440.

III-2.1 Alignement de la colonne du MEB LEO 440

L'alignement de la colonne est nécessaire à chaque changement de filament. En affichant l'image du filament sur l'écran du microscope, l'alignement mécanique de la colonne est tout d'abord obtenu en centrant, à chaque énergie comprise entre 200 eV et 40 keV, le diaphragme de précision (ou defining aperture) positionné sous la seconde lentille condenseur C_2 . La position moyenne de ce diaphragme, donnant le meilleur alignement du faisceau à toutes les énergies, est alors déterminée.

Grâce aux fonctions "Gun shift" et "Gun tilt"³, le faisceau est ensuite centré sur l'écran à chaque énergie et ces valeurs sont enregistrées dans le Predictscan.

L'alignement du bas de la colonne, le long de l'axe de la lentille objectif, est enfin effectué en positionnant correctement le diaphragme final pour éliminer le "wobble"⁴ de l'image.

III-2.2 Ajustement du courant du faisceau primaire

Tout en maintenant la fonction "Conjugate Mode" qui assure la focalisation au point A (figure III.2), le système "Optibeam" permet d'établir l'étalonnage du courant délivré après le second condenseur C_2 en fonction de l'excitation des deux premières lentilles. Ce courant délivré est appelé "Opticur". En plaçant sur le porte-échantillon une cage de Faraday, on mesure le courant réel délivré à l'échantillon, fonction du courant "Opticur" affiché. Il est alors facile de procéder à une calibration du courant réel à une valeur prédéterminée I_0 . On choisit pour cela deux valeurs du courant "Opticur" qui délivrent des courants réels I_1 et I_2 tels que $I_1 < I_0 < I_2$. Par interpolation linéaire, la valeur du courant "Opticur", correspondant au courant I_0 requis, est calculée. Toute cette procédure est enregistrée dans le Predictscan de telle sorte que pour une énergie donnée, l'expérience peut être menée à différents courants I_0 compris entre environ 10 pA et quelques μA , tout en gardant le faisceau fixe en une seule et même position.

III-2.3 Surface irradiée et densité de courant

L'injection de charges dans un isolant se fait couramment soit en sonde fixe soit en mode balayage [79,80]. L'avantage du mode balayage est de pouvoir injecter des charges sur une large surface ce qui permet d'obtenir une meilleure précision sur la cinétique de charge des isolants [79]. Cependant, ce mode présente deux inconvénients majeurs :

- Premièrement, le nombre de balayages doit être entier pour obtenir une couverture uniforme de la surface. Une synchronisation parfaite entre la coupure du faisceau et la fin du

³ Déplacement du point source juste après le premier diaphragme d'ouverture.

⁴ "wobble" = "tremblement".

balayage (point F sur la figure III.3) est alors nécessaire ce qui induit de nombreuses complications expérimentales.

- Deuxièmement, la quantité de charges injectées et donc le potentiel de surface n'est pas uniforme car, lors d'un balayage, le temps de présence du faisceau en chaque point de la surface n'est pas identique : il est plus important au début des lignes de balayage (points A_i avec $i = 1,2,3 \dots$ sur la figure III.3) et notamment au point A_1 en haut à gauche de l'image (figure III.3). La charge injectée en début de ligne sera beaucoup plus importante que sur l'ensemble des points de la surface. Pour illustrer ce fait, une surface de $215 \times 266 \mu\text{m}^2$ de silice a été balayée $7 \times 1 \text{ s.} = 7 \text{ s.}$ avec un courant primaire de 6 pA , soit une dose injectée de 42 pC . Le grandissement a ensuite été diminué ($324 \times 243 \mu\text{m}^2$) et un seul balayage de 1 s. a été effectué. La figure III.4 montre l'image obtenue au cours de cet unique balayage. La zone préalablement balayée est clairement visible et on note que le point A_1 en haut à gauche est plus brillant que l'ensemble de la surface irradiée car il a reçu d'avantage de charges. D'autre part, le balayage produit une matrice de points d'injection plus ou moins proches les uns des autres selon le grandissement. L'irradiation n'est donc pas uniforme.

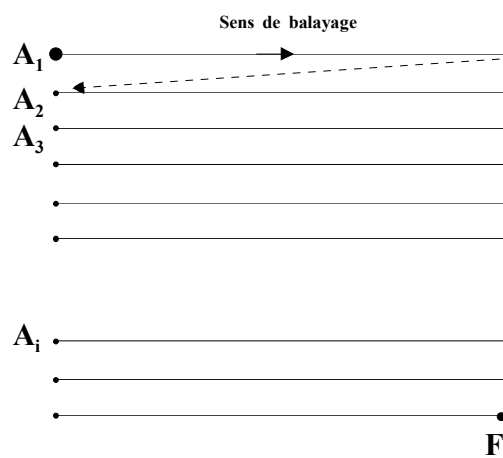


Figure III.3 : Schéma du balayage d'un MEB. Le faisceau reste plus longtemps sur les points les plus à gauche de l'image (A_i avec $i = 1,2,3 \dots$) et notamment sur le point A_1 .

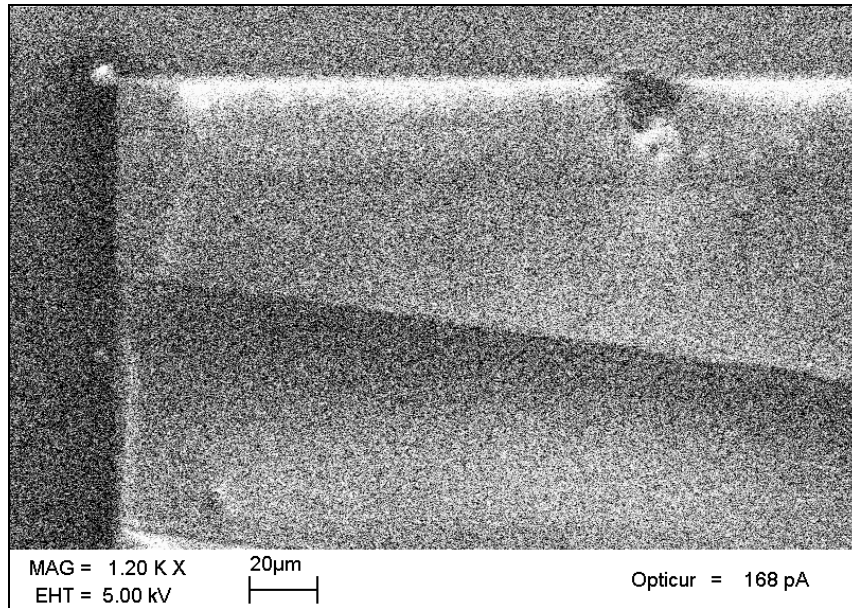


Figure III.4 : Image d'une silice obtenue avec un balayage de 1s. et un courant primaire de 6pA. Le rectangle au centre de l'image correspond à une zone préalablement irradiée avec un grandissement plus important (7 balayages de 1s. au même courant primaire). On remarque que le point en haut à gauche de ce rectangle est plus brillant, il a donc reçu plus de charges que le reste de la surface. Le contraste plus faible de la bande en diagonale sera abordé au paragraphe VI-2 .

L'injection en sonde fixe ou mode "spot" a donc été choisie. Cependant, pour avoir une bonne précision sur la mesure du rendement électronique secondaire intrinsèque total σ_0 et suivre la cinétique de charge du matériau, il est nécessaire de défocaliser le faisceau sur une surface qui soit la plus grande possible.

Le schéma de la figure III.5 relie la distance de travail WD entre le bas de la lentille objectif et le point de focalisation A' et le diamètre ϕ de la sonde :

$$WD (m) = \frac{228.10^{-6} L - 8.5.10^{-3} \phi}{\phi + 228.10^{-6}} \quad (III.1)$$

où L est la distance entre le bas de la colonne et la surface de l'échantillon.

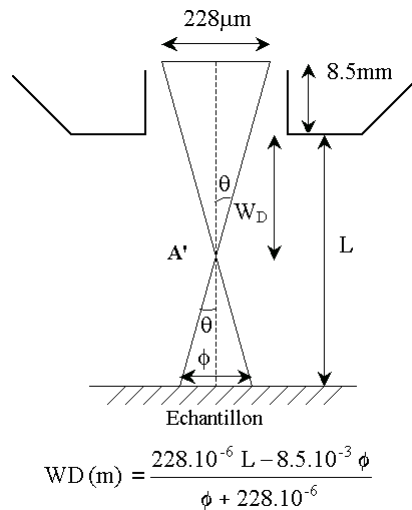


Figure III.5 : Schéma de la chambre du MEB et relation entre WD et ϕ . Au niveau de la lentille objectif, le faisceau présente un champ maximum de 228 μm situé à 8.5 mm du bord externe de la lentille. Cette position, quasiment indépendante de l'énergie et de l'intensité, sert de référence pour étalonner la taille de spot ϕ sur l'échantillon en fonction de la distance de travail WD.

Le diamètre maximal de la sonde ϕ_{max} est obtenu en positionnant la platine porte-échantillon au plus bas, c'est-à-dire à une distance de 32 mm du bas de la lentille objectif, et en sélectionnant la plus faible distance de travail $WD = 4.2$ mm. Dans ces conditions, la taille de sonde maximale est $\phi_{\text{max}} = 500$ μm pour un échantillon d'épaisseur 1 mm. La taille de sonde peut ainsi varier de 500 μm à 5 μm en changeant la distance de travail WD de 4.2 à 31 mm.

Ces valeurs de surface irradiée ont été vérifiées expérimentalement. Pour cela, une silice a été irradiée en défocalisant le faisceau avec $WD = 25$ mm soit un $\phi = 50$ μm selon la formule (IV.1). Les conditions d'irradiation suivantes : $E_0 = 5$ keV, $I_0 = 20$ pA, dose = 1000 pC, conduisent à une charge négative du matériau. Un balayage de 1 s. a ensuite été effectué sur la surface irradiée. L'observation (figure III.6) montre une zone sombre correspondant à la surface neutre avant le balayage et une surface brillante (pseudo miroir voir section X) correspondant à la zone irradiée préalablement en mode spot. Le diamètre de cette zone est de 50 μm ce qui correspond bien au diamètre calculé par la formule (IV.1).

Les expériences ont révélé l'importance de la densité de courant J_0 . Pour un courant minimum d'environ 10 pA et une surface irradiée maximale de diamètre 500 μm , la densité de courant primaire J_0 minimale délivrée par l'appareil est $J_0 = 5.09 \cdot 10^{+3}$ pA.cm⁻² soit

$5.09 \cdot 10^{-5} \text{ A.m}^{-2}$. La densité maximale est d'environ $J_0 = 5.09 \cdot 10^{+12} \text{ pA.cm}^{-2} = 5.09 \cdot 10^{+4} \text{ A.m}^{-2}$ correspondant à un courant de l'ordre du μA et une surface de $5 \mu\text{m}$ de diamètre.

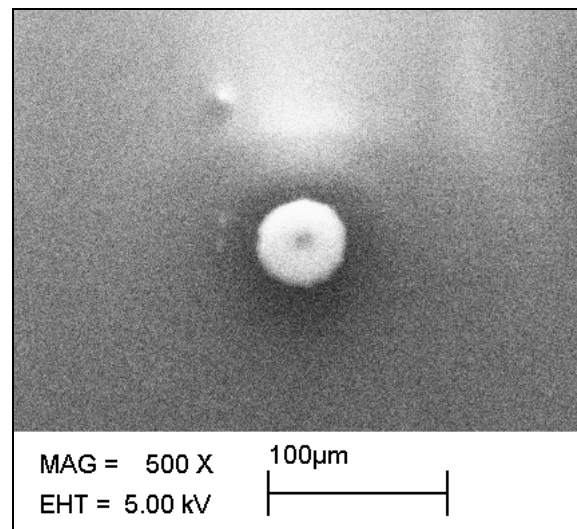


Figure III.6 : Observation d'une silice préalablement chargée par une sonde fixe de $50 \mu\text{m}$ de diamètre.

III-2.4 Dose injectée

Il est possible de couper et d'établir rapidement le faisceau grâce à l'Electron Beam Blanking Unit (EBBU), placé entre les lentilles C_2 et C_3 au niveau du point A où le faisceau est focalisé à toute énergie et intensité. L'EBBU fonctionne par déviation électrostatique des trajectoires électroniques (figure III.7). La polarisation des 2 plaques de l'EBBU est commandée par un générateur de fonction via un boîtier de commande. Le générateur de fonction génère à tout instant une sinusoïde. Lorsqu'une tension d'offset est appliquée, la tension d'entrée du boîtier de commande V_e est inférieure à la tension minimale V_{\min} . La tension de sortie du boîtier de commande V_s est non nulle et le faisceau est dévié (trajectoire 1). Lorsque la tension d'offset est coupée, la sinusoïde devient supérieure à V_{\min} , la tension V_s devient nulle et le faisceau irradie l'échantillon pendant le temps t , dit temps de tir (trajectoire 2).

La position du point A présente un énorme intérêt. Suivant le trajet optique équivalant à la colonne du MEB (en pointillés sur la figure III.2), les points A et A' sont conjugués de sorte que tout faisceau issu de A converge en A'. Si la déflexion pilotée par l'EBBU entraîne une coupure du faisceau issu de A (figure III.7), celui-ci s'éteint sur place en A' sans laisser de

traînée sur la surface. La quantité d'électrons injectés dans l'échantillon et l'homogénéité de l'irradiation sont ainsi parfaitement contrôlées.

Le générateur de fonction utilisé est un Hewlett-Packard (HP33120A) qui permet de générer des sinusoïdes dont les fréquences sont comprises entre 100 μHz et 15 MHz. Cependant, les temps de tirs générés sont limités par le temps de réponse des amplificateurs de signaux (Keithley 428). Ainsi, le temps minimum de tir est fixé à 10^{-2} s., ce qui correspond, avec un courant minimum de 10 pA, à une dose minimale d'injection de 0.1 pC (= 10 pA x 10^{-2} s.). Irradiant une surface de 500 μm de diamètre, chaque tir délivre au minimum 50 pC.cm⁻².

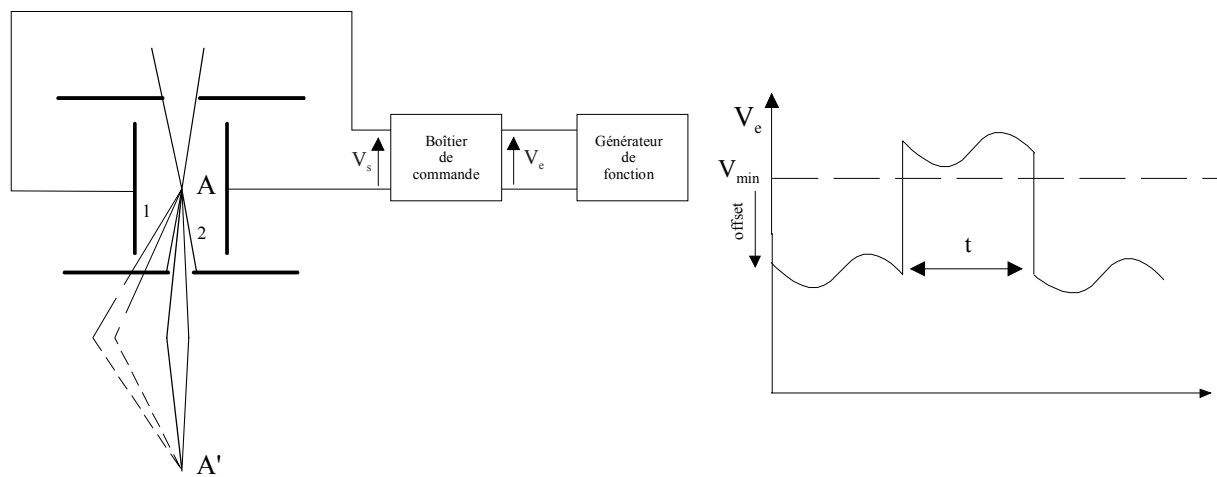


Figure III.7 : Schéma de principe de l'Electron Beam Blanking Unit

III-2.5 Mesures du courant d'influence et de l'émission électronique secondaire

La chambre du MEB Predictscan LEO 440 est équipée de deux détecteurs qui collectent respectivement les électrons secondaires et rétrodiffusés émis par l'échantillon et la charge développée dans la chambre (figure III.8).

III-2.5.a Mesure de l'émission électronique secondaire

Le détecteur d'électrons secondaires ou "collecteur", est un cylindre placé juste sous la lentille objectif en regard de l'échantillon, centré sur l'axe optique du MEB. Afin de

collecter correctement les électrons, il est polarisé positivement par une capacité chargée avant chaque début d'expérience (la constante de décharge de la capacité est de plusieurs jours). Grâce à ce système, le bruit de fond est très faible, de l'ordre du pA. Le collecteur n'étant pas parfaitement centré sur l'axe optique de la colonne, sa polarisation crée un champ qui dévie légèrement le faisceau d'électrons. Pour injecter les électrons sur une plage prédéterminée de l'échantillon, cette déviation est corrigée grâce à la fonction Beam shift du MEB dont les valeurs sont enregistrées dans le Predictscan.

Afin de vérifier la bonne collecte des électrons secondaires, des tirs alternés dans le cylindre de Faraday et sur un échantillon de platine ont été effectués. L'erreur maximale entre la mesure du courant primaire I_0 dans le cylindre de Faraday et la somme des courants d'influence et secondaire ($I_{IC} + I_{SB}$) mesurés sur l'échantillon de platine est de 1.3 %. Le calcul de l'erreur sur la mesure des courants d'influence et secondaire est donné en annexe 3.

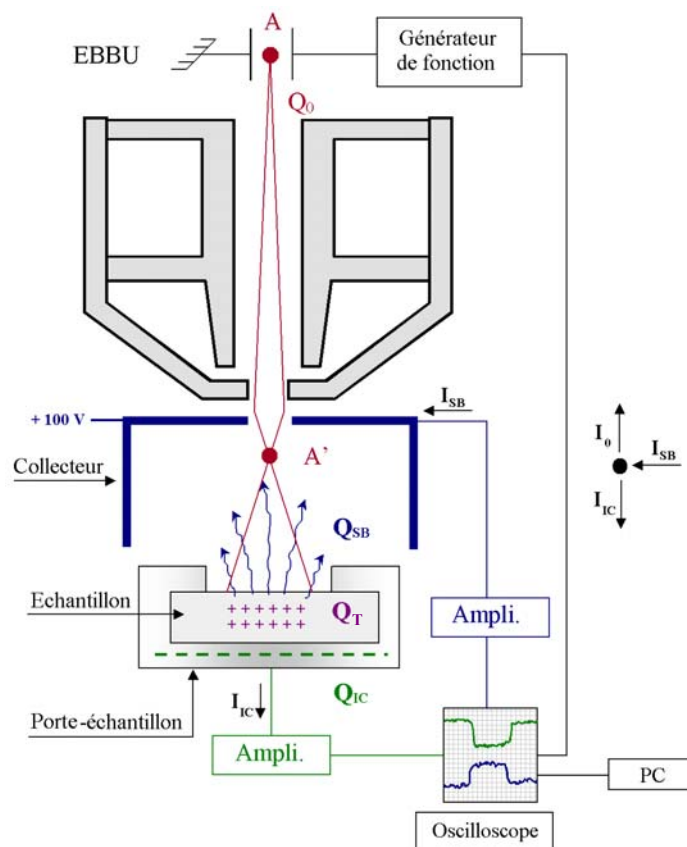


Figure III.8 : Schéma de la chambre du MEB Predictscan LEO 440 et du principe des mesures du courant d'influence et de l'émission électronique secondaire. Q_{IC} = charges d'influence, Q_T = charges piégées et Q_{SB} = électrons secondaires et rétrodiffusés.

III-2.5.b Mesure de la charge générée dans l'échantillon

La charge générée dans la cible est mesurée par influence dans le support métallique l'enveloppant (figure III.8).

Lorsqu'on place une charge électrique Q_T proche d'un conducteur, une charge de signe opposée $Q_{IC} = -K.Q_T$ apparaît sur sa surface. Le facteur de proportionnalité K est habituellement appelé coefficient d'influence. La variation de la charge dans le temps dQ_T/dt fait donc apparaître un courant au sein du conducteur $I_{IC} = dQ_{IC}/dt = -K.dQ_T/dt$. I_{IC} est le courant d'influence (IC pour Induced Current qui est le terme anglo-saxon). Grâce à ce principe, il est possible de mesurer la charge piégée dans un isolant [48,80]. En effet, dans le MEB, les charges d'influence sont majoritairement portées par le porte-échantillon qui colle à l'échantillon et en quantité beaucoup plus faible par la face avant du collecteur. Les autres parois métalliques de la chambre sont suffisamment éloignées de la zone chargée pour qu'on puisse négliger leur charge d'influence. On considère donc que l'on a une influence totale avec $K = 1$ sur le porte-échantillon et la face avant du collecteur. A partir de la géométrie présentée figure III.9, en supposant que $L \gg d$, un calcul élémentaire du coefficient d'influence K_e entre la charge Q_T et le porte-échantillon conduit au résultat suivant :

$$K_e = \frac{d - e}{d - e \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)} \quad (\text{III.2})$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et ϵ_r la permittivité relative de l'échantillon. Ce facteur est à la fois fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de sa permittivité relative.

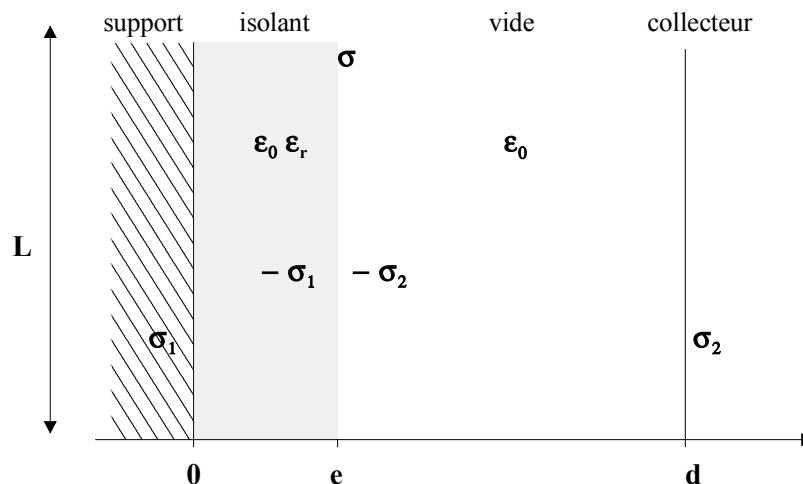


Figure III.9 : Schéma de la géométrie utilisée pour le calcul du facteur d'influence ($L \gg d$).

La figure III.10 donne l'erreur due au coefficient d'influence du système de mesure sur le courant d'influence du MEB en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et pour diverses permittivités relatives. L'erreur est d'autant plus importante que l'épaisseur de l'échantillon est élevée ou que sa permittivité est faible. En considérant une erreur acceptable de 1 %, le système de mesure est bien adapté à tout échantillon tant que son épaisseur ne dépasse pas ≈ 1 mm. Toutefois, dans le cas d'un matériau présentant une faible permittivité (les polymères par exemple avec $\epsilon_r \approx 2$), il faudra prêter attention à son épaisseur qui ne devra pas dépasser environ 0.6 mm.

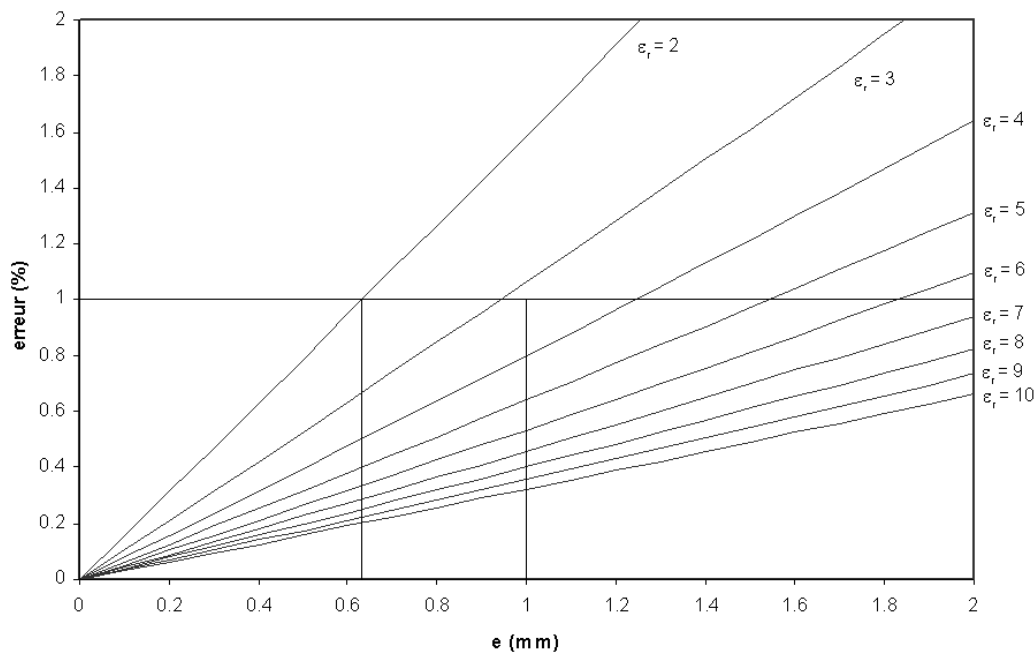


Figure III.10 : Erreur sur la mesure du courant d'influence en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour différentes permittivités relatives.

Le tableau IV.1 donne l'erreur sur la mesure du courant d'influence des matériaux étudiés. Dans tous les cas, l'erreur est inférieure à 1 %.

Tableau III.1 : Erreur sur la mesure du courant d'influence des matériaux étudiés.

Matériaux étudiés	Épaisseur (mm)	ϵ_r	Erreur sur la mesure du courant d'influence (%)
α -Al ₂ O ₃	1	≈ 10 [81]	0.32
MgO	1	9.65 [81]	0.33
SiO ₂	1	≈ 4 [81]	0.8
SiO ₂ sur ITO	$1.2 \cdot 10^{-3}$	≈ 4 [81]	0.00094
Verre "piégeur"	1	6.8	0.47
Verre "conductif"	1	8	0.40
YSZ	0.5	28.7 [82,83]	0.055

III-2.5.c Complémentarité des deux détecteurs

La loi de conservation de la charge implique que les charges Q_{IC} et Q_{SB} mesurées par les deux détecteurs soient complémentaires, c'est-à-dire que leur somme soit égale à la charge Q_0 délivrée pendant un tir. La complémentarité dépend de la tension appliquée au collecteur d'électrons secondaires comme nous allons le voir dans ce qui suit.

Test de complémentarité sur un métal

Pour vérifier la complémentarité des détecteurs utilisés, nous avons effectué des tirs successifs sur un échantillon de platine en variant, entre chaque tir, la tension appliquée au collecteur (figure III.11). Les conditions des tirs sont les suivantes : $E_0 = 600$ eV, $I_0 = 20$ pA, $t = 1$ s. donc $Q_0 = 20$ pC. Dans ces conditions, le rendement électronique secondaire est $\sigma = 2.2$.

Lorsque le collecteur est porté au potentiel de + 100 V, la complémentarité est excellente et on a $Q_{IC} + Q_{SB} = 19.67$ pC $\approx Q_0 - 1.65$ %, variation qui se trouve dans la limite de précision des mesures. Lorsque la tension du collecteur décroît, des électrons secondaires produits par le collecteur s'échappent et font donc décroître Q_{SB} . Si tous les électrons secondaires venant du collecteur étaient captés par le système de mesure de la charge d'influence (c'est-à-dire

l'échantillon et la platine porte-échantillon), la complémentarité serait assurée. Mais, en fait, seule une partie de ceux-ci frappe le système mesurant la charge d'influence de sorte que la somme $Q_{IC} + Q_{SB} \ll Q_0$. Lorsque la tension du collecteur devient négative, les électrons secondaires sont repoussés par le collecteur et, grâce au champ accélérateur, le nombre d'électrons captés par le système mesurant la charge d'influence augmente. Q_{IC} devient positif et Q_{SB} négatif. Certes la complémentarité en est améliorée dans le sens où $Q_{IC} + Q_{SB}$ augmente mais une partie des électrons est perdue et donc la somme $Q_{IC} + Q_{SB}$ n'atteint pas la valeur Q_0 .

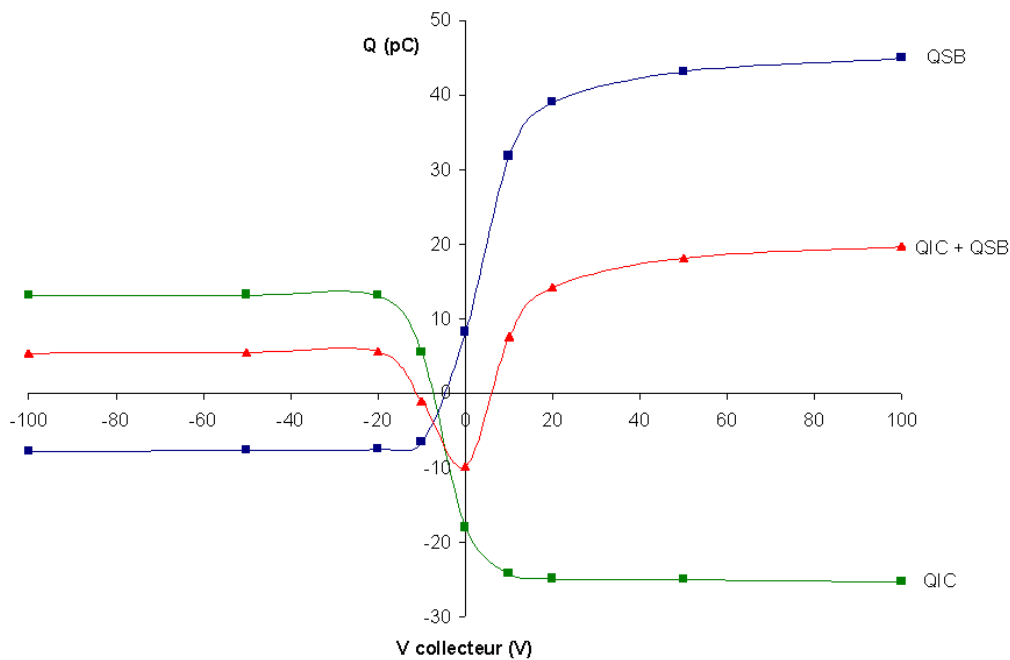


Figure III.11 : Test de complémentarité sur un échantillon de platine.
 $E_0 = 600$ eV, $I_0 = 20$ pA, $t = 1$ s. donc $Q_0 = 20$ pC.

Test de complémentarité sur un isolant

Les tests de complémentarité sur un isolant ont été effectués en faisant varier la tension appliquée au collecteur sur une surface préalablement chargée dans les conditions du régime autorégulé lorsqu'un maximum de charges positives ou négatives est atteint (voir § V-2.1). On a alors $\sigma = 1$ et $I_{IC} = 0$ et $I_{SB} = I_0$.

Une silice amorphe a été irradiée dans les conditions suivantes : $E_0 = 600$ eV, $I_0 = 300$ pA, $\phi = 500$ μm , $t = 1$ s., $Q_0 = 300$ pC. A cette énergie le rendement électronique secondaire intrinsèque de cette silice est supérieur à 1. Elle se charge donc positivement. Le potentiel de

surface V_S produit par la charge piégée stable Q_T peut être exprimé en considérant qu'il s'agit d'un disque uniformément chargé de diamètre ϕ égal à la taille de sonde :

$$V_S = \frac{2}{\pi \epsilon_0 (\epsilon_r + 1)} \frac{Q_T}{\phi} \quad (\text{III.3})$$

Le potentiel de surface est ici : $V_S = +28 \text{ V}$.

Lorsque la tension du collecteur est supérieure ou égale à 100 V, la complémentarité est excellente, le courant d'influence I_{IC} est nul et le courant secondaire I_{SB} est égal au courant primaire I_0 (figure III.12). Lorsque la tension du collecteur tend vers 0, les électrons faiblement énergétiques émis par l'échantillon chargé positivement retournent sur celui-ci et les électrons secondaires émis par le collecteur sont attirés par la surface chargée de l'échantillon. Le courant d'influence I_{IC} , qui était tout d'abord nul, devient positif et le courant collecteur I_{SB} devient négatif comme dans le cas du conducteur. Mais dans le cas présent, les électrons captés par la surface chargée positivement viennent annihiler cette charge positive. Lorsque la tension du collecteur devient négative, on observe le même phénomène que dans le cas du conducteur mais là encore, la capture partielle des électrons par la surface irradiée fait que la complémentarité n'est plus du tout assurée.

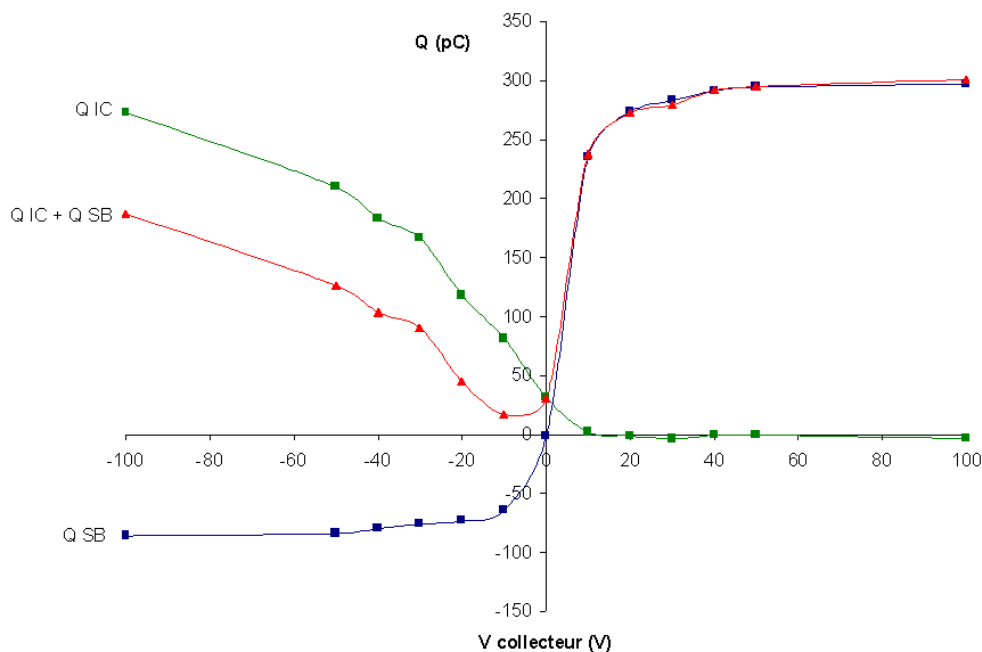


Figure III.12 : Test de complémentarité sur un échantillon de silice.

$$E_0 = 600 \text{ eV}, I_0 = 300 \text{ pA}, t = 1 \text{ s. donc } Q_0 = 300 \text{ pC.}$$

Lorsque l'échantillon est chargé négativement à haute énergie, la complémentarité est assurée pour une tension de collecteur supérieure ou égale à 100 V tant que le potentiel de

surface négatif V_S est tel que : $|V_S| \leq |V_C|/3$ où V_C est la tension d'accélération des électrons primaires. Au-delà de cette valeur, le faisceau primaire est défocalisé et si $V_S \approx V_C$, il est en partie réfléchi par la surface chargée. Une telle situation a été reproduite (figure III.13) en injectant des électrons de 30 keV sur un échantillon d'oxyde de magnésium orienté (111) piégeant les électrons de manière stable. Le courant induit I_{IC} est positif, ce qui indique que l'échantillon charge négativement. Mais à mesure que l'irradiation progresse, ce courant baisse alors que le courant secondaire I_{SB} reste quasi constant. A la fin du tir, la dose injectée est $Q_0 = 16000$ pC tandis que la dose collectée sur l'ensemble du tir : $Q_{IC} + Q_{SB} = 1600$ pC. En reprenant l'expression (IV.3), on trouve : $V_S \approx -21600$ V. A l'aide du logiciel Simion, des simulations numériques ont été réalisées figure III.14. Sur cette figure sont représentées les trajectoires d'électrons primaires d'énergie $E_0 = 30$ keV arrivant sur une surface dont le potentiel V_S varie. A mesure que le potentiel de surface devient de plus en plus négatif, on assiste à un étalement du faisceau. Les mesures de σ sont de moins en moins valables car la zone irradiée s'étend. L'émission électronique secondaire mesurée correspond alors à une moyenne entre le rendement de la zone chargée et le rendement électronique secondaire des zones l'entourant. Lorsque $V_S = -29500$ V, la majorité des électrons est réfléchi et n'atteint plus la surface, les mesures de σ n'ont alors plus de signification physique.

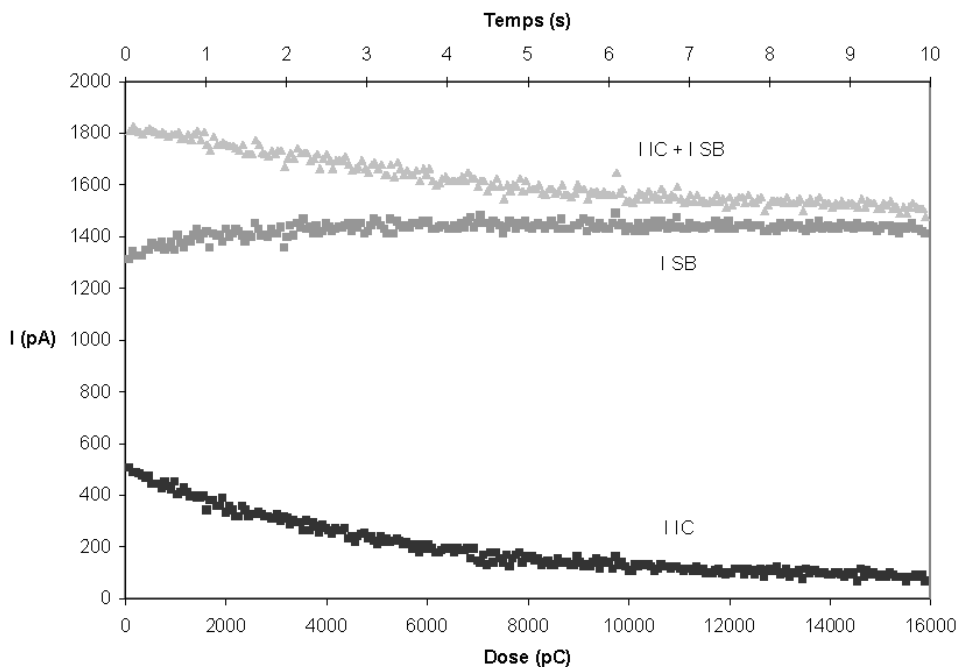


Figure III.13 : Exemple de non complémentarité du système de mesure lors d'un tir sur un MgO (111). $E_0 = 30$ keV, $I_0 = 1600$ pA, $J_0 = 8.10^{+5}$ pA.cm⁻², $t = 10$ s., $Q_0 = 16000$ pC.

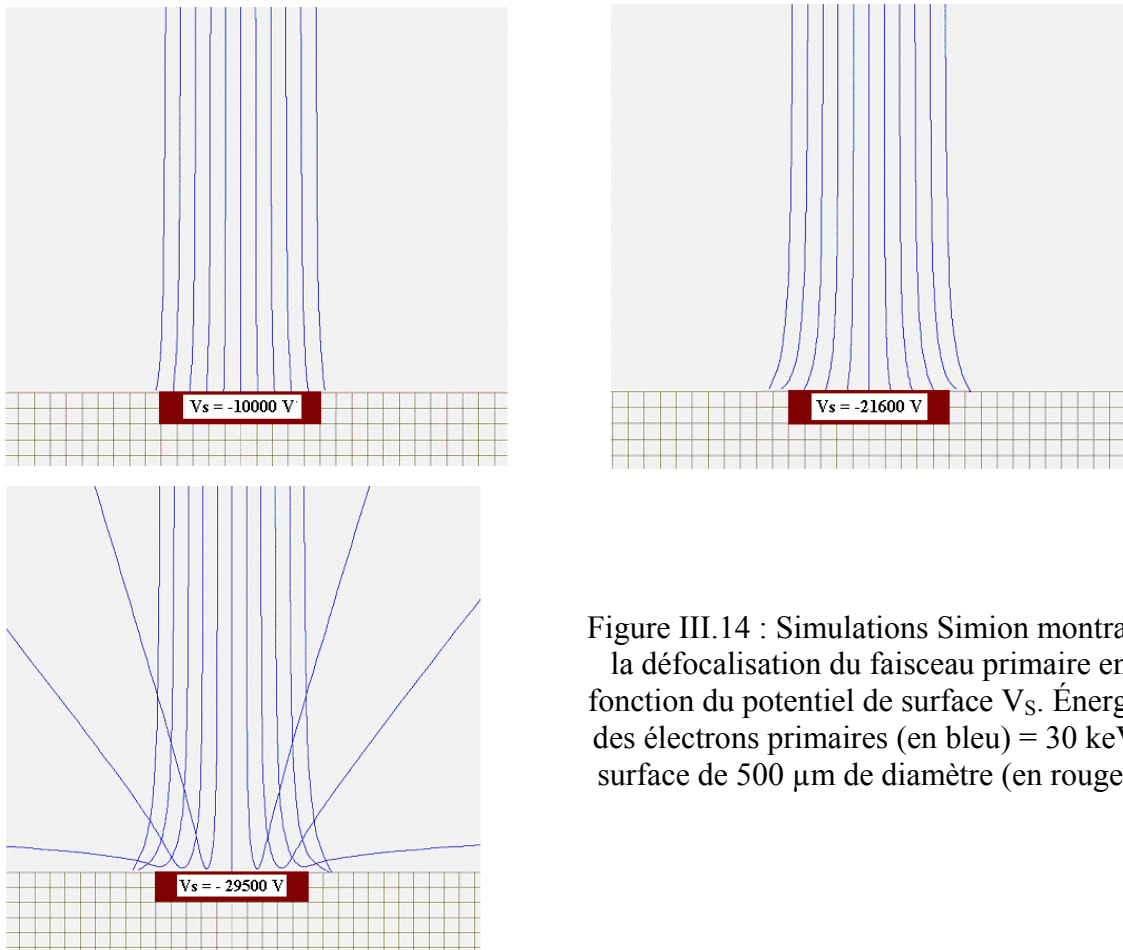
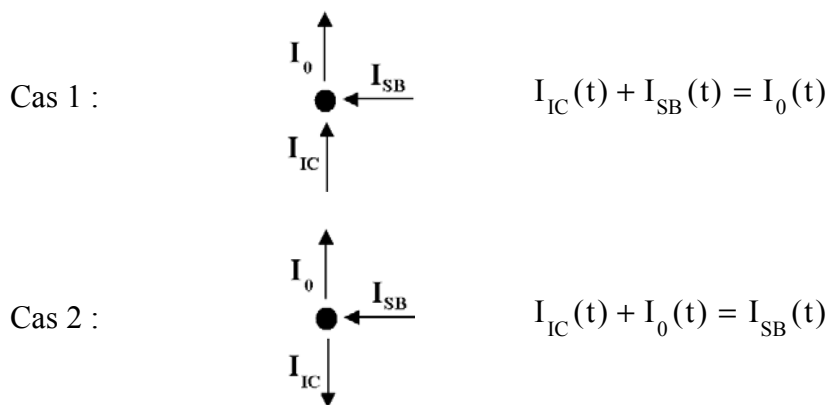


Figure III.14 : Simulations Simion montrant la défocalisation du faisceau primaire en fonction du potentiel de surface V_s . Énergie des électrons primaires (en bleu) = 30 keV, surface de 500 μm de diamètre (en rouge).

III-2.5.d Mesure du rendement électronique secondaire

Lorsque les conditions de complémentarité, qui viennent d'être énoncées, sont remplies durant tout le tir, on peut écrire la loi des nœuds ou loi de Kirchhoff :



et le rendement électronique secondaire total $\sigma(t)$ durant un tir s'écrit :

$$\sigma(t) = \frac{I_{SB}(t)}{I_0(t)} = 1 - \frac{I_{IC}(t)}{I_0(t)} \quad (\text{III.4})$$

Le cas 1 correspond à une charge d'influence positive ($I_{IC} > 0$), soit une charge générée négative, tandis que le cas 2 correspond à une charge d'influence négative ($I_{IC} < 0$), soit une charge générée positive.

Par intégration sur le temps t du tir, la valeur moyenne $\bar{\sigma}$ s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \frac{Q_{SB}}{Q_0} = 1 - \frac{Q_{IC}}{Q_0} \quad (\text{III.5})$$

Lorsque la complémentarité est assurée, $\bar{\sigma}$ et $\sigma(t)$ sont seulement affectés par les faibles fluctuations de l'intensité du faisceau primaire I_0 pendant le tir. Dans ce cas, il est alors possible de remplacer l'intensité du faisceau primaire par la somme des courants mesurés et on obtient l'expression de $\sigma(t)$ qui sera utilisée par la suite :

$$\sigma(t) = \frac{I_{SB}(t)}{I_{SB}(t) + I_{IC}(t)} = 1 - \frac{I_{IC}(t)}{I_{SB}(t) + I_{IC}(t)} \quad (\text{III.6})$$

On évite ainsi une erreur sur la dose qui viendrait d'une lente dérive du courant primaire I_0 sur plusieurs heures de mesures.

IV PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les études menées sur les phénomènes de charge des isolants sous impact d'électrons ne portent généralement que sur les hautes énergies ($E_0 > E_2$) et se cantonnent souvent à reproduire les conditions standards d'utilisation d'un MEB sur des échantillons conducteurs : hautes énergies, fort courant et dose élevée [74-79].

Dans de telles conditions, la formation d'un miroir [72,73] ou d'un pseudo miroir [75] dû au développement d'une charge négative piégée sous la surface de l'échantillon est inévitable.

Le premier "réflexe" à la vue d'un tel phénomène serait de réduire l'énergie de telle sorte que $E_1 < E_0 < E_2$, assurant ainsi une charge positive de l'échantillon idéale pour éviter toute déflexion angulaire répulsive du faisceau primaire.

Mais, quelle que soit l'énergie du faisceau primaire, lorsqu'une dose importante d'électrons est injectée dans un isolant, une rapide variation du rendement électronique secondaire σ est observée depuis sa valeur intrinsèque σ_0 jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire σ_{st} . Dans ce type d'expériences, seule la dose ou l'intensité du courant primaire est indiquée, rarement les deux et encore plus rarement la surface irradiée [78,80].

A partir de la variation du courant d'influence et du courant secondaire mesurés par le système décrit au paragraphe précédent, le rendement électronique secondaire total de l'échantillon peut être calculé durant toute la durée d'un tir.

Les paragraphes suivants montrent qu'il est possible, à partir de telles mesures, d'extraire une table complète de paramètres pertinents régissant la cinétique de charge des matériaux isolants.

IV-1 Réponse d'un isolant dans des conditions standards d'injection : forte dose et forte densité de courant

Deux tirs sur un verre "piégeur" ont été effectués dans les conditions suivantes :

- Tir 1 : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 5 \cdot 10^{+5}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.
- Tir 2 : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 250$ μm , $J_0 = 2 \cdot 10^{+6}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.

La réponse du matériau en terme de courants d'influence et secondaire est présentée sur les figures IV.1 et IV.2. Ces courbes montrent une variation rapide des courants dès le début du tir suivie de l'établissement d'un régime stationnaire qui est atteint après 2 pC de charges injectées. La variation des courants entraîne une variation du rendement électronique secondaire total σ (figures IV.3 et IV.4). La rapide variation des signaux, combinée au temps de montée des amplificateurs, qui affecte ici les quatre premiers points, rend très délicate la détermination du rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 . En effet, pour le tir 1 effectué avec une densité de courant de 5.10^{+5} pA.cm⁻², le σ_0 peut être estimé aux environs de 2.85 (figure IV.3) tandis que pour le tir 2 effectué avec une densité de courant de 2.10^{+6} pA.cm⁻², il semble se trouver aux alentours de 2.5 (figure IV.4). La mesure exacte du rendement électronique secondaire intrinsèque par la procédure qui sera développée dans la section suivante donne $\sigma_0 = 2.30 \pm 0.03$. On voit donc clairement que les mesures présentées figures IV.1 et IV.2, dans les conditions expérimentales mentionnées, ne sont pas adaptées à la détermination précise de σ_0 .

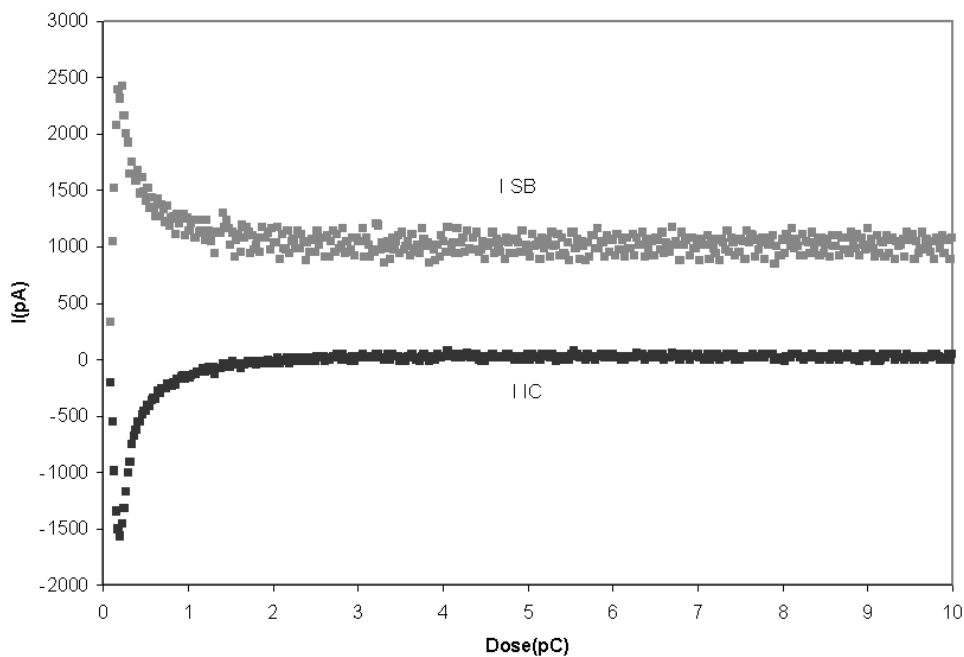


Figure IV.1 : Variation des courants d'influence et secondaire lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 500$ μ m, $J_0 = 5.10^{+5}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.

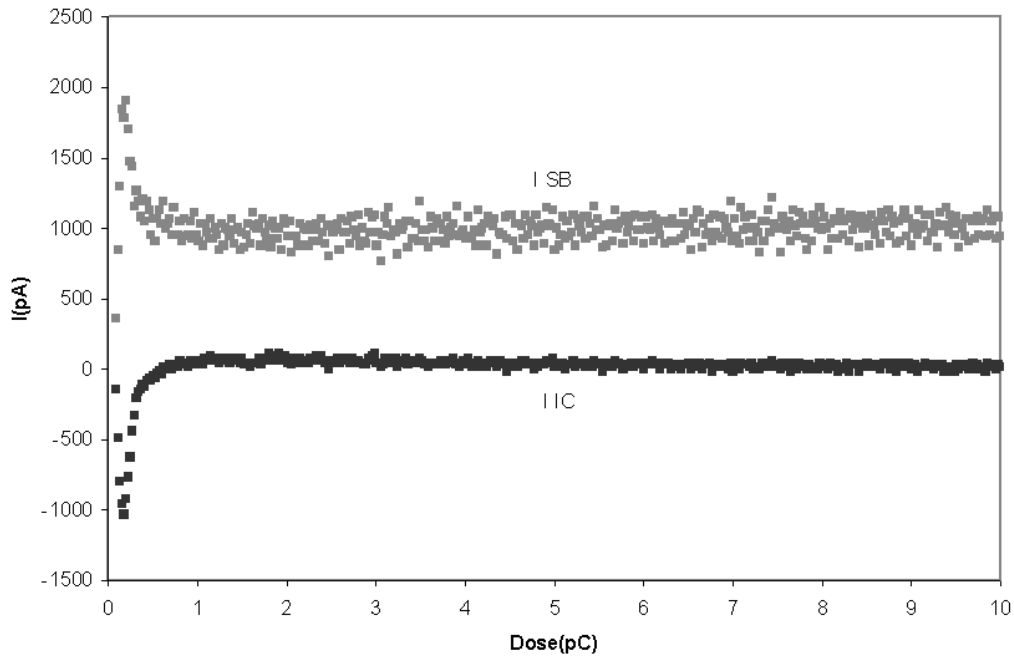


Figure IV.2 : Variation des courants d'influence et secondaire lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 250$ μm , $J_0 = 2.10^{+6}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.

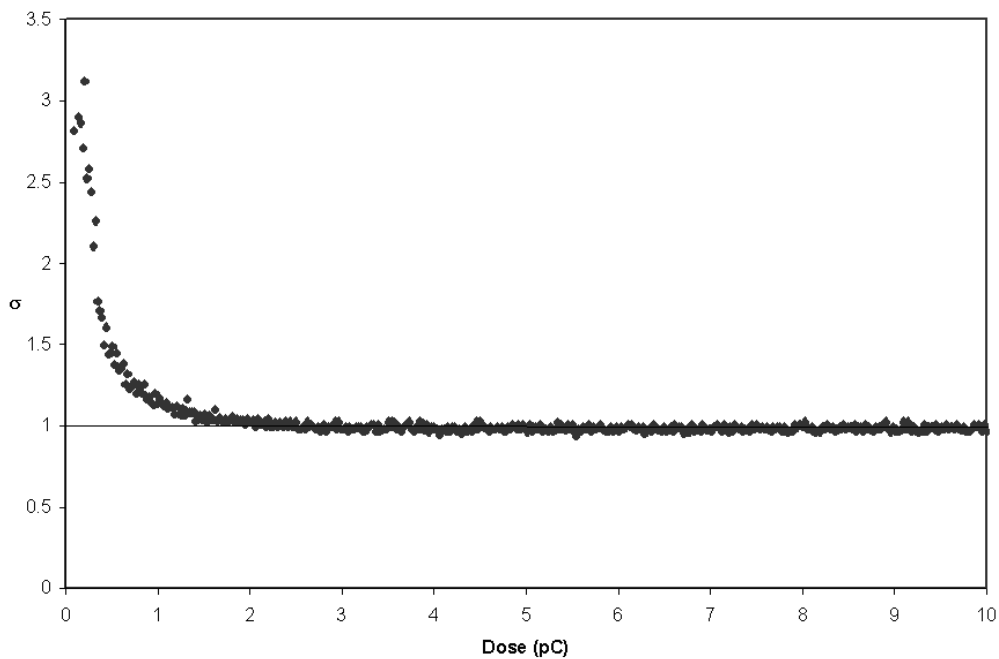


Figure IV.3 : Variation du rendement électronique secondaire σ relative à la variation des courants d'influence et secondaire de la figure IV.1 lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 5.10^{+5}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.

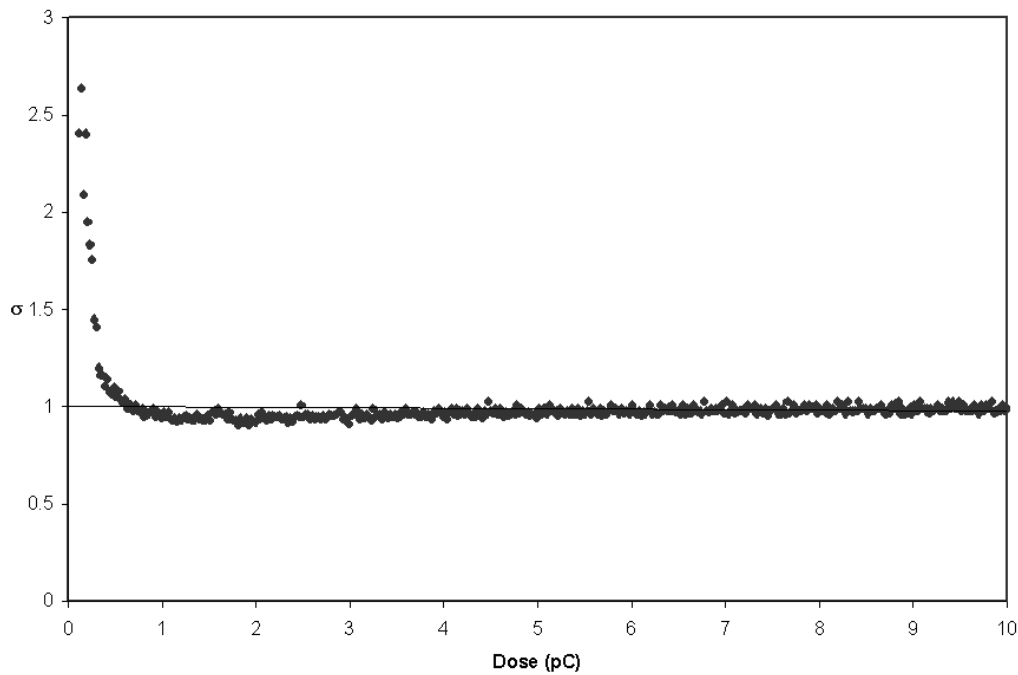


Figure IV.4 : Variation du rendement électronique secondaire σ relative à la variation des courants d'influence et secondaire de la figure IV.2 lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 250$ μm , $J_0 = 2.10^{+6}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC.

On constate également que la dose et l'intensité du courant ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte pour la caractérisation des phénomènes de charge des isolants. Le seul paramètre qui varie entre les deux tirs précédents est la surface irradiée. Or on observe figure IV.5 qu'à une densité de courant de 5.10^{+5} pA.cm⁻², σ décroît d'une manière monotone avec la dose pour se stabiliser à $\sigma_{st} = 1$, alors qu'à densité de courant plus élevée 2.10^{+6} pA.cm⁻², il passe par un minimum légèrement inférieur à l'unité avant de remonter vers la valeur stationnaire 1. La densité de courant est donc un paramètre pertinent à prendre en compte pour décrire la cinétique de charge des isolants.

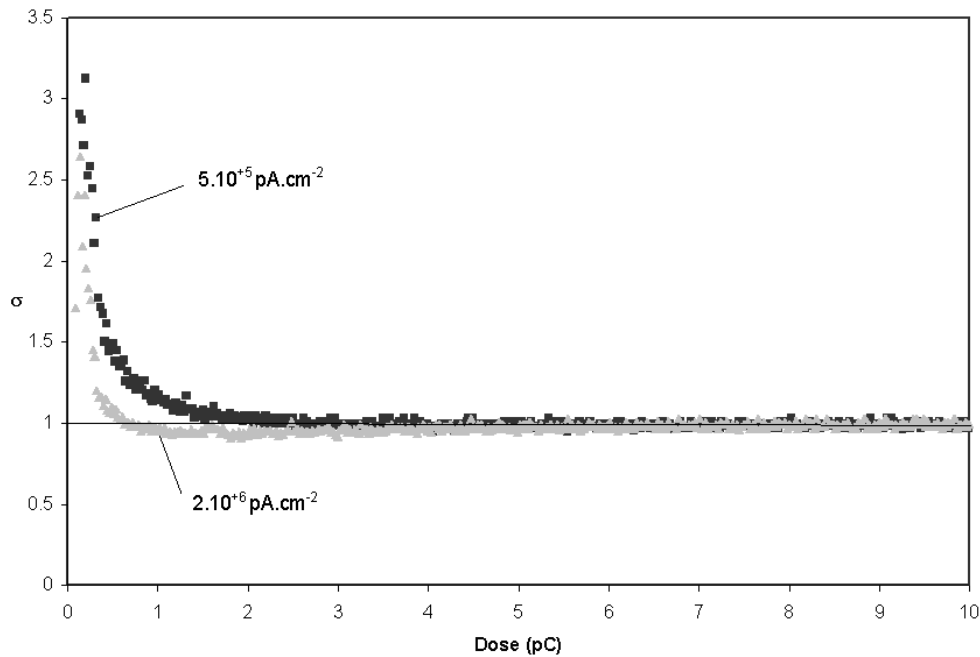


Figure IV.5 : Comparaison de l'évolution du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose à deux densités de courants différentes relatives aux courbes présentées sur les figures IV.3 et IV.4.

IV-2 Mesure de σ_0

Le premier paramètre à déterminer est le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 . Pour cela, il faut que la quantité de charges générées dans l'échantillon ne crée pas un champ et un potentiel de surface suffisamment élevés pour engendrer une variation du rendement électronique secondaire σ pendant le tir. Ceci est possible en choisissant une densité de courant et une dose aussi faibles que possible. Typiquement, le σ_0 est mesuré lors d'un tir de 10^{-2} s. avec un courant de 10 ou 20 pA sur une surface de 500 μm de diamètre. Avec un courant de 10 pA, les densités de courant et de charges injectées sont respectivement $5.10^3 \text{ pA.cm}^{-2}$ et 50 pC.cm^{-2} soit environ 3.10^{-7} électron par atome de surface. Pour un courant de 20 pA, ces quantités seront doublées.

Dans de telles conditions, lors de l'irradiation d'une silice à l'énergie $E_0 = 500 \text{ eV}$ avec $I_0 = 20 \text{ pA}$ et $J_0 = 10^4 \text{ pA.cm}^{-2}$ soit $Q_0 = 0.2 \text{ pC}$, on obtient sur l'oscilloscope la réponse présentée figure IV.6.

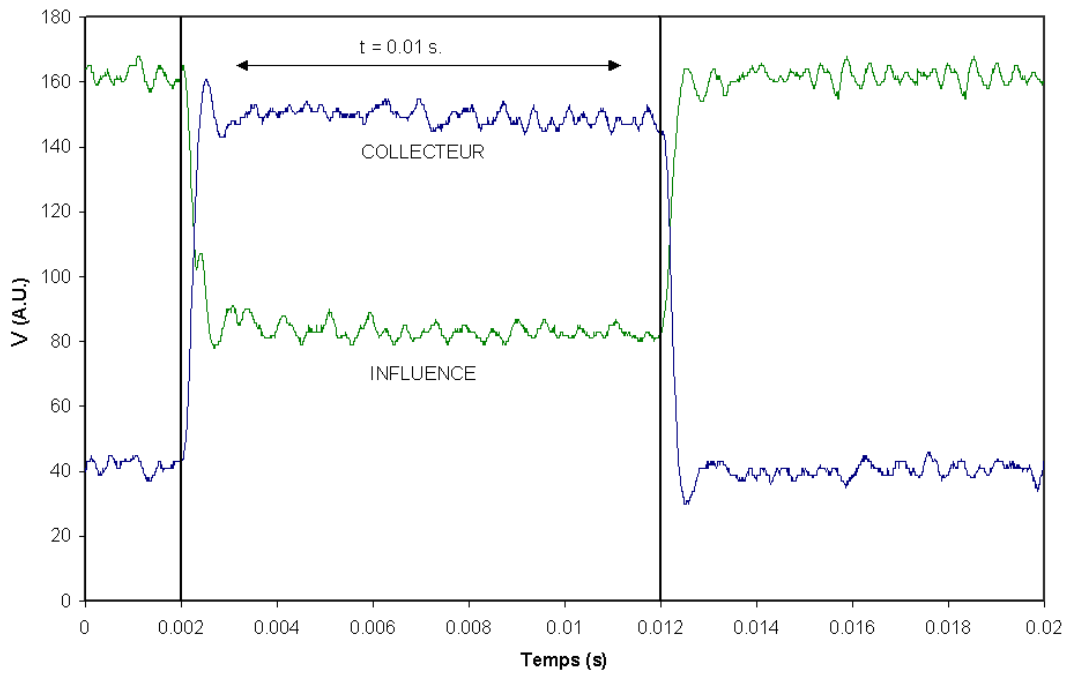


Figure IV.6 : Courbes d'influence et d'émission électronique secondaire brutes obtenues sur l'oscilloscope lors de l'irradiation d'une silice déposée sur ITO dans les conditions suivantes : $E_0 = 500 \text{ eV}$, $I_0 = 20 \text{ pA}$, $J_0 = 10^{+4} \text{ pA.cm}^{-2}$, $Q_0 = 0.2 \text{ pC}$.

Aucune variation significative de courant n'est visible sur ces courbes. On peut donc aisément en tirer le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 , en éliminant les toutes premières mesures affectées par les constantes de temps des amplificateurs de signaux, soit : $\sigma_0 = 2.58 \pm 0.05$. A titre d'exemple, les figures IV.7 à IV.9 donnent le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 de différents matériaux : le saphir, la silice et l'oxyde de chrome.

Le rendement électronique secondaire maximal σ_m du saphir orienté (0001) vaut $\sigma_m = 9.8 \pm 0.1$ à $E_m = 1100 \text{ eV}$. L'énergie du crossover E_2 où $\sigma = 1$ est d'environ $23 \text{ keV} \pm 0.5 \text{ keV}$.

La silice et un des oxydes de chrome (figures IV.8 et IV.9) ont respectivement un rendement électronique secondaire maximal $\sigma_m = 2.75 \pm 0.03$ à $E_m = 1100 \text{ eV}$ et $\sigma_m = 2.43 \pm 0.02$ à $E_m = 300 \text{ eV}$. Ces matériaux présentent une énergie de crossover E_2 vers 2550 eV pour la silice et 2690 eV pour l'oxyde de chrome.

Une étude détaillée des valeurs de σ_0 sur des monocristaux de MgO d'orientation cristalline différente a donné les résultats suivants [84] : $\sigma_m(100) = 7.5 \pm 0.03$, $\sigma_m(110) = 6 \pm 0.03$, $\sigma_m(111) = 5.25 \pm 0.03$ à $E_m = 1100 \text{ eV}$. Mais l'orientation cristalline n'influe de manière sensible que sur le rendement électronique secondaire intrinsèque aux basses énergies inférieures à 7 keV . En effet, lorsque l'énergie des électrons primaires est faible, la majorité des électrons secondaires étant produite dans les premières couches atomiques du matériau, leur sortie est

très sensible à l'orientation cristalline tandis que pour les hautes énergies, la fonction perte d'énergie s'étendant plus profondément (cf. figure I.18), les secondaires, qui viennent d'une profondeur plus importante, sont dispersés bien avant leur sortie. Cette étude a également montré que le crossover E_2 variait légèrement en fonction de l'orientation cristalline : $E_2(100) = 15 \text{ keV} \pm 500 \text{ eV}$, $E_2(110) = 13.5 \text{ keV} \pm 500 \text{ eV}$ et $E_2(111) = 18.5 \text{ keV} \pm 500 \text{ eV}$.

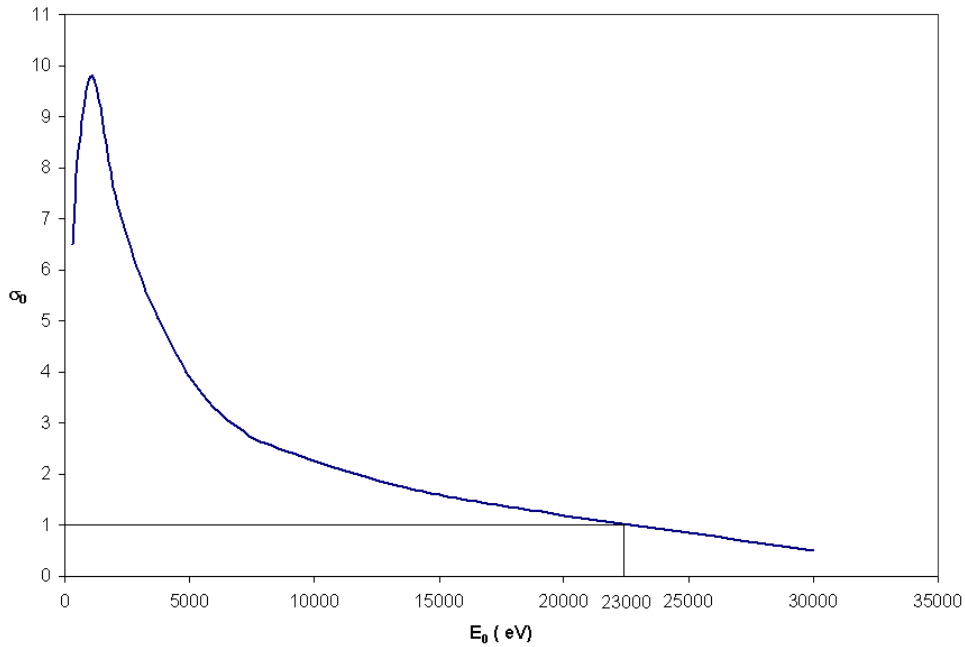


Figure IV.7 : Rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 du saphir.

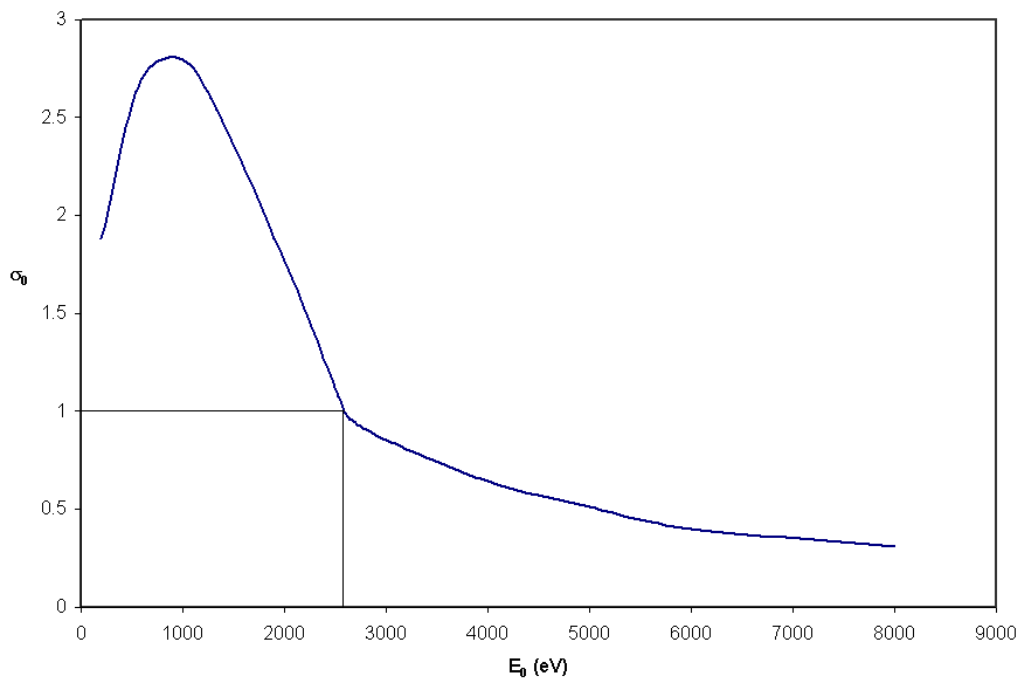


Figure IV.8 : Rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 de la silice.

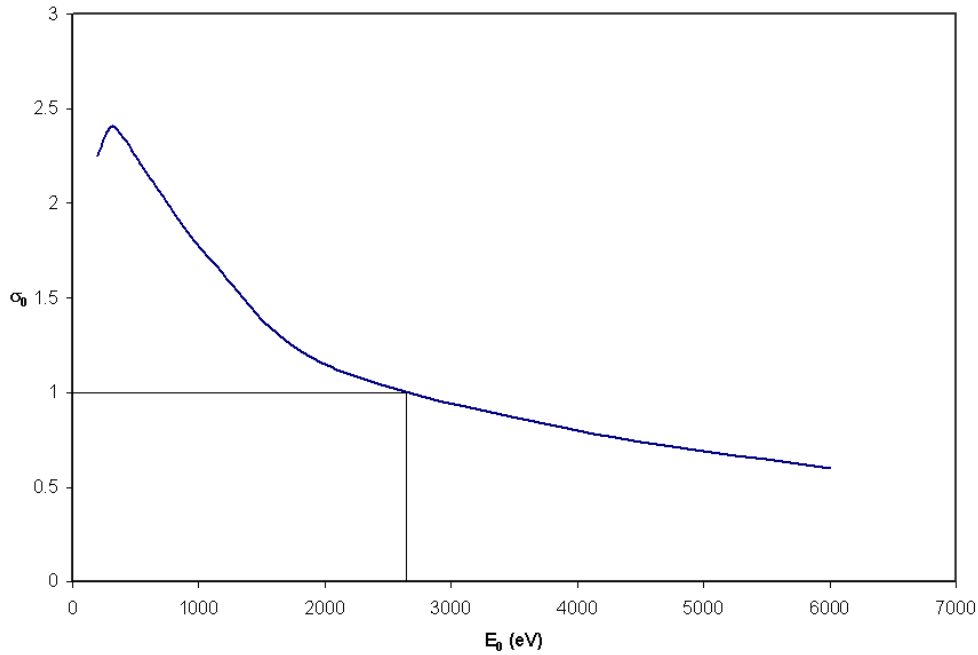


Figure IV.9 : Rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 d'un oxyde de chrome.

Hormis les monocristaux α - Al_2O_3 et MgO , qui présentent une énergie de crossover E_2 élevée, les matériaux étudiés ont un rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 supérieur à 1 à $E_0 = 1100$ eV et inférieur à 1 à $E_0 = 6000$ eV. Ces deux énergies ont été choisies pour étudier les cinétiques de charge de part et d'autre du crossover E_2 . Le tableau V.1 donne les valeurs des rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 des matériaux étudiés à ces deux énergies. Les couches d'oxydes de chrome et de verres ont été obtenues par divers procédés de dépôts⁵ et de ce fait présentent un σ_0 qui varie selon le procédé. Les valeurs données ici sont les valeurs moyennes des σ_0 des différentes couches et ne sont données qu'à titre indicatif.

Afin d'éliminer une éventuelle couche de contamination de la surface, tous les échantillons sont nettoyés à l'alcool puis recuits avant irradiation. Le saphir et le MgO sont recuits à l'air à 1000°C , 1400°C ou 1500°C pendant 1 heure. Les silices de $1.2 \mu\text{m}$ sont étuvées à 300°C pendant 8 heures. Les verres "piégeur" et "conductif" ainsi que les couches de verres et d'oxydes de chrome sont, quant à eux, recuits sous vide primaire (10^{-2} mbar) à 440°C pendant 2 heures et à 360°C pendant 16 heures.

⁵ Les méthodes de dépôts de ces couches ainsi que leurs compositions réelles ne peuvent être données ici pour des raisons de confidentialités.

Tableau IV.1 : Rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 des matériaux étudiés à $E_0 = 1100$ eV et $E_0 = 6000$ eV hormis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et MgO.

Matériau	σ_0 (1100 eV)	σ_0 (6000 eV)
SiO ₂ 1.2 μm sur verre	2.75 ± 0.03	0.4 ± 0.02
SiO ₂ 1.2 μm sur ITO	2.75 ± 0.03	0.4 ± 0.02
Verre "piégeur"	2.30 ± 0.03	0.75 ± 0.02
Verre "conductif"	1.84 ± 0.03	0.65 ± 0.02
YSZ	2.35 ± 0.03	0.9 ± 0.02
Verre dopé en couche mince	≈ 1.53	≈ 0.57
Oxydes de chrome	≈ 1.26	≈ 0.48

IV-3 Cinétique de charge

Lorsque le temps t d'irradiation augmente, à densité de courant constante, une cinétique de charge se développe, marquée par une variation de σ en fonction de la dose $Q_0 = I_0.t$. Cette cinétique dépend bien entendu du matériau irradié mais une dose comprise entre 5 et 100 pC suffit généralement pour obtenir une cinétique sur laquelle un temps de charge caractéristique τ_j , dépendant de la densité de courant, peut être aisément calculé. Ce temps τ_j est déduit d'une loi de cinétique telle que :

- pour $E_1 < E_0 < E_2$: $\sigma = \sigma_{st} + (\sigma_0 - \sigma_{st}) e^{-t/\tau_j}$ (IV.1)

- pour $E_0 > E_2$: $\sigma = \sigma_0 + (\sigma_{st} - \sigma_0) (1 - e^{-t/\tau_j})$ (IV.2)

où σ_{st} est le rendement atteint lorsque le régime stationnaire est atteint (voir § V-2 et V-3).

Les figures IV.10 et IV.11 donnent, à titre d'exemples, des courbes sur lesquelles τ_j et σ_{st} ont été estimés.

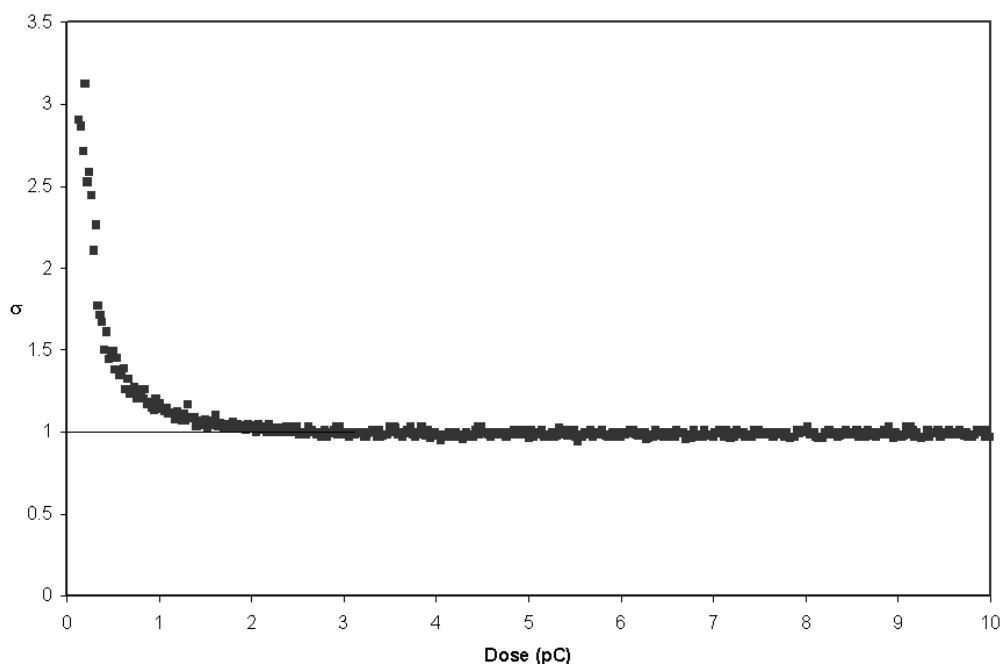


Figure IV.10 : Variation du rendement électronique secondaire σ au cours d'un tir sur un verre "piégeur" dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1000$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 5.10^{+5}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 10$ pC. Le temps de charge caractéristique τ_J est estimé à 4.10^{-4} s. et le rendement σ_{st} est égal à 1.

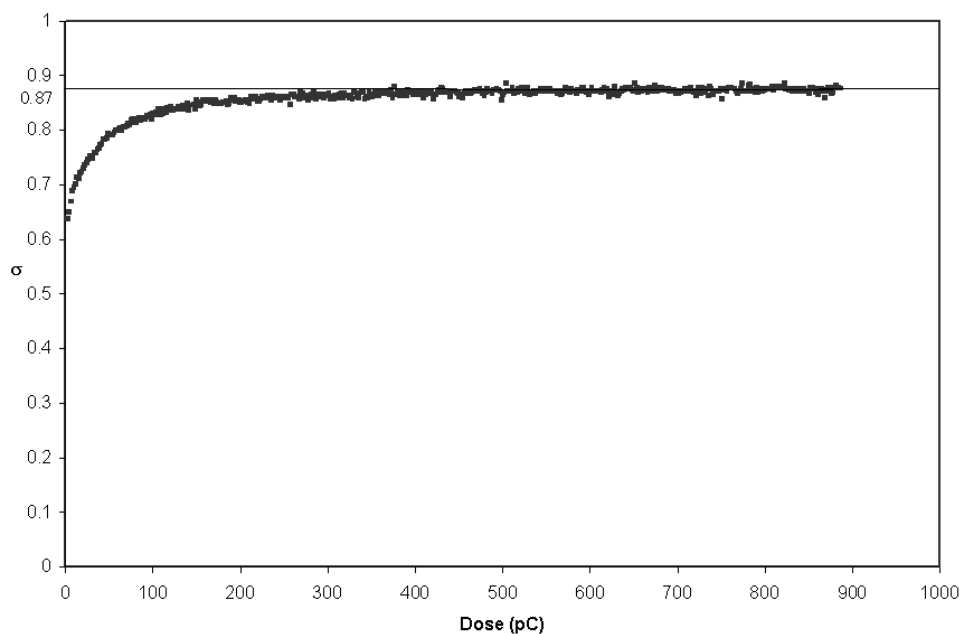


Figure IV.11 : Variation du rendement électronique secondaire σ au cours d'un tir sur une couche de verre dopé déposée sur verre conducteur dans les conditions suivantes : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 900$ pA, $\phi = 33$ μm , $J_0 = 10^{+8}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 900$ pC. Le temps de charge caractéristique τ_J est estimé à $7.5.10^{-2}$ s et le rendement σ_{st} est égal à 0.87.

IV-4 Résumé d'une expérience

D'après les paragraphes précédents, lorsqu'on injecte une dose d'électrons dans un isolant, la réponse que donne le matériau en terme de coefficient d'émission électronique secondaire σ tient en trois points :

1. la valeur du rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 du matériau non chargé qui doit être mesuré à faible densité de courant primaire J_0 et faible dose Q_0 ,
2. une dépendance de $\sigma(Q_0, J_0)$ avec la dose injectée et la densité de courant primaire qui caractérise la cinétique de charge des matériaux isolants en dégageant un temps caractéristique de charge τ_J ,
3. une valeur stationnaire notée $\sigma_{st}(J_0)$ qui ne dépend plus de la dose. Cette valeur est obtenue pour des doses suffisamment élevées.

La figure IV.12 résume la procédure expérimentale à suivre pour caractériser complètement un matériau isolant à une énergie E_0 donnée.

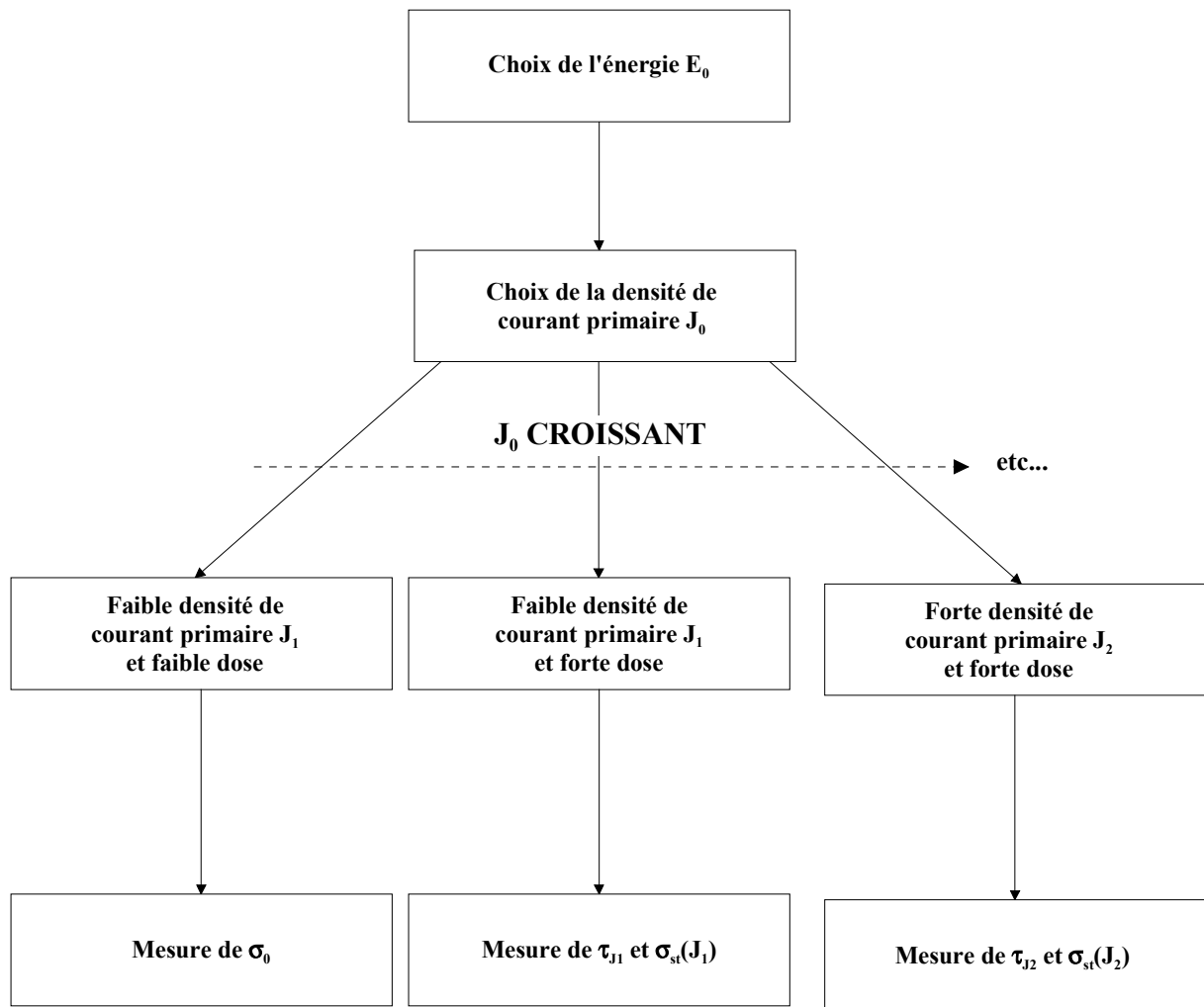


Figure IV.12 : Schéma de la procédure expérimentale.

V LES DIFFERENTS ISOLANTS

On considère qu'un matériau est isolant électrique lorsque sa résistivité est supérieure à environ $10^{+8} \Omega.cm$. Le tableau VI.1 liste les résistivités électriques des matériaux étudiés. Elles varient de 10^{+6} à $10^{+18} \Omega.cm$. En prenant des valeurs de mobilité raisonnables pour les monocristaux ($\mu = 200 \text{ cm}^2/V.s.$ dans l'alumine [34]) et pour les isolants amorphes étudiés ($\mu = 20 \text{ cm}^2/V.s.$ dans la silice [40]), on constate, en appliquant la formule (I.1), que la densité de charges mobiles varie de 1 à $10^{+6} \text{ électrons.cm}^{-3}$ dans les monocristaux tandis qu'elle est comprise entre 10^{-1} à $10^{+11} \text{ électrons.cm}^{-3}$ pour les isolants amorphes. La capacité de rétention des charges de ces matériaux sera donc très différente selon qu'ils possèdent plus ou moins de charges mobiles disponibles pour réagir à l'injection d'un excès de charges.

Tableau V.1 : Résistivités des échantillons étudiés.

Matériaux étudiés	Résistivité ρ ($\Omega.cm$)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (saphir)	10^{+14}
MgO	$\approx 10^{+16}$
SiO ₂ 1.2 μm sur verre	10^{+15}
SiO ₂ 1.2 μm sur ITO	10^{+15}
Verre "piégeur"	$\approx 10^{+18}$
Verre "conductif"	$\approx 10^{+11}$
YSZ	$\approx 10^{+10}$
Verres en couche mince	10^{+6} à 10^{+10}
Oxydes de chrome	$\approx 10^{+7}$

V-1 Stabilité des charges générées dans l'isolant

Avant toute interprétation des résultats, il est important de savoir si les charges positives ou négatives générées en excès dans le matériau sont piégées de manière stable ou si elles relèvent d'une certaine conductivité au sein du matériau. Habituellement, cette distinction est faite en mesurant le courant d'influence pendant le tir et le courant de fuite juste après celui-ci [74-80]. Mais comme nous l'avons montré au paragraphe III-2.5.b, le facteur d'influence du système étant égal à 1, aucun courant ne peut être mesuré après la fin du tir. Il est cependant possible de tester la stabilité des charges en suivant l'évolution du rendement électronique secondaire σ après un tir. Pour cela, on procède à deux tirs successifs effectués sur une même zone de l'échantillon mais séparés par un certain intervalle de temps. Si la charge générée dans l'échantillon durant le premier tir est stable, la réponse du second tir doit être dans la continuité du premier. Cette expérience a été réalisée sur tous les matériaux étudiés. Ainsi, les figures V.1 et V.2 montrent la parfaite stabilité des charges générées à $E_0 = 500$ eV dans une silice de $1.2 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur de l'ITO. Les courbes de la figure V.1 montrent la continuité parfaite entre deux tirs espacés de 15 minutes tandis que la figure V.2 montre que la cinétique de charge peut être indépendamment suivie lors d'un tir unique de 10 pC ($t = 1$ s.) ou d'une succession de tirs de faible dose (0.1 ou 1 pC) séparés d'une vingtaine de secondes. L'évolution de σ lors de l'irradiation à $E_0 = 1100$ eV avec $I_0 = 10$ pA sur $\phi = 500 \mu\text{m}$ d'un saphir préalablement recuit à 1000°C pendant 2 heures (figure V.3) montre une continuité identique à celle observée sur la silice lors de tirs successifs de 0.1 pC, preuve que les charges sont piégées de manière stable dans le matériau. L'oxyde de magnésium MgO et le verre "piégeur" présentent la même stabilité des charges piégées. Dans tous ces matériaux, aucune relaxation de charges piégées n'a été observée à température ambiante au moins tant que la densité de courant reste assez faible.

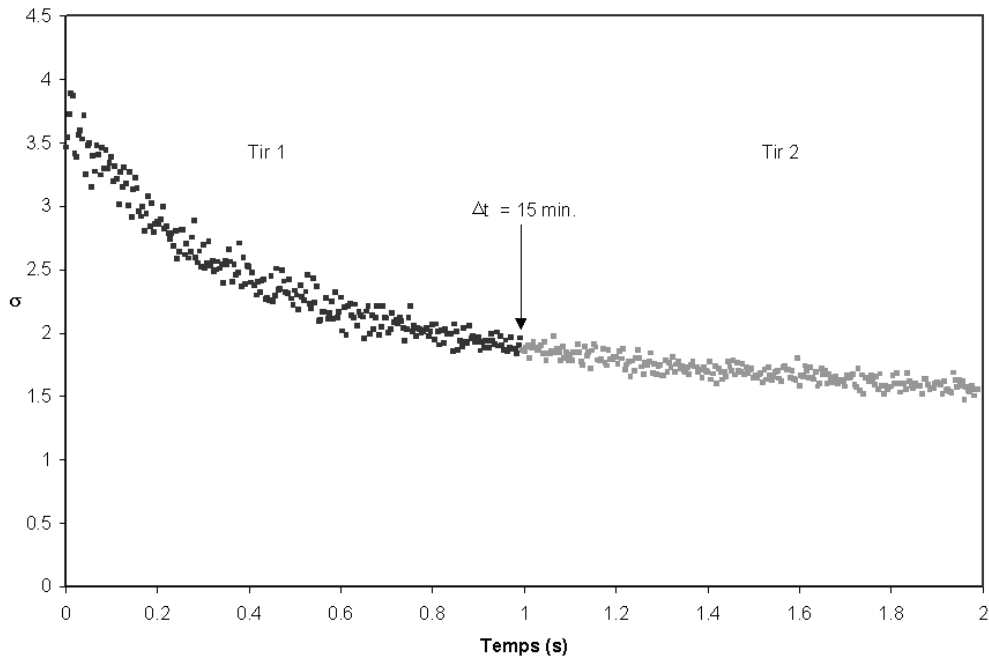


Figure V.1 : Variation de σ en fonction de la dose injectée en deux tirs effectués sur une même zone de SiO_2 déposée sur ITO, espacés de 15 min. La continuité des courbes montre la stabilité des charges piégées dans le matériau. Conditions des deux tirs : $E_0 = 500$ eV, $I_0 = 20$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 10^{+4}$ pA.cm $^{-2}$, $Q_0 = 20$ pC.

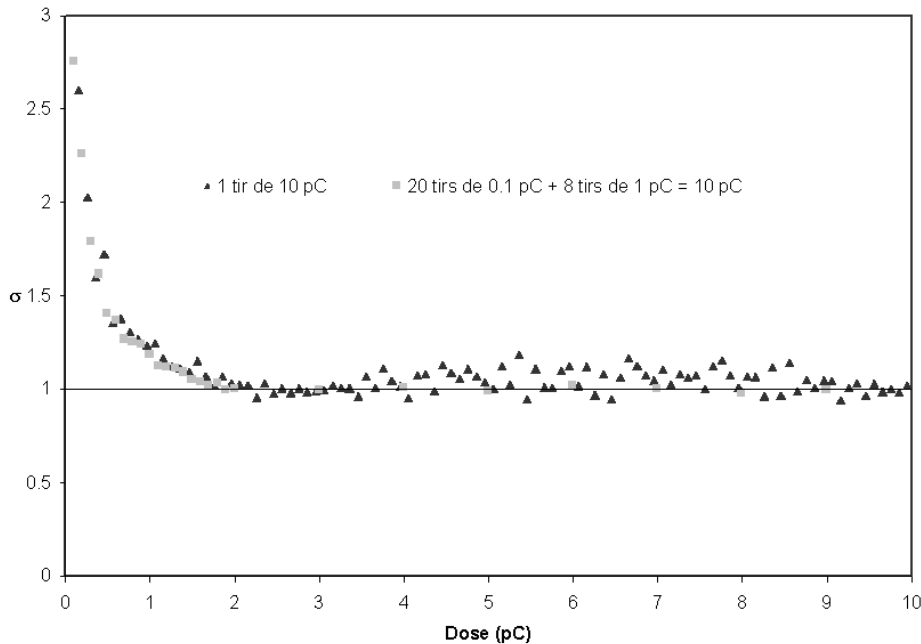


Figure V.2 : Variation de σ en fonction de la dose injectée pour des tirs effectués dans les mêmes conditions d'énergie et de densité de courant sur deux zones distinctes de SiO_2 . La cinétique de charge est identique lors de l'irradiation de la surface par un long tir de 10 pC ou une succession de tirs espacés de 10 s. de faible dose (0.1 ou 1 pC) : les charges sont piégées de manière stable dans la silice. $E_0 = 500$ eV, $I_0 = 10$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 5.10^{+3}$ pA.cm $^{-2}$, Q_0 varie.

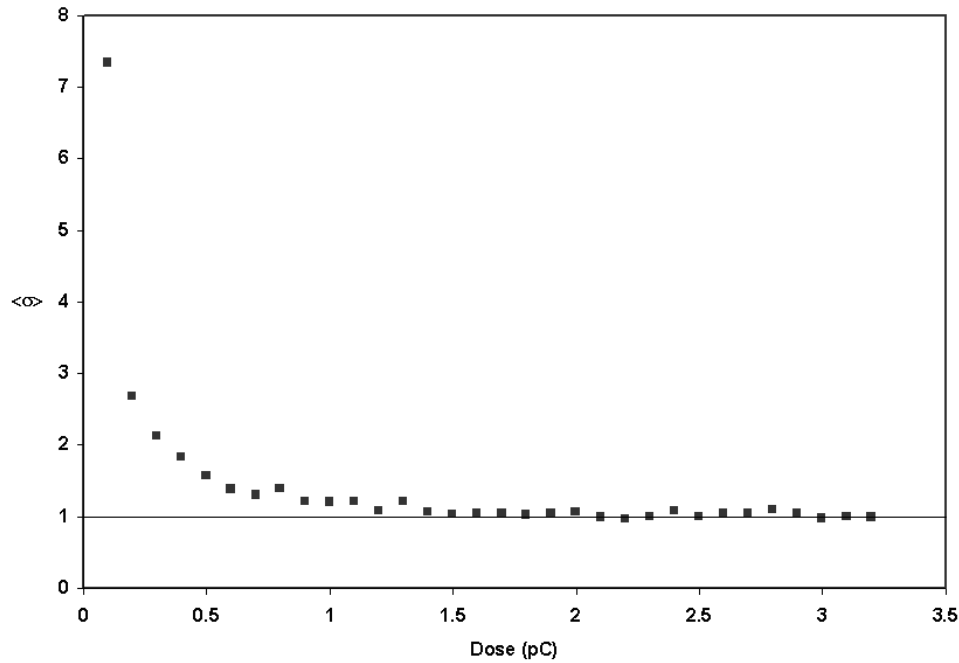


Figure V.3 : Variation du σ lors de tirs successifs effectués sur une même zone de saphir. Chaque point représente le σ moyen d'un tir de 0.1 pC sur $\phi = 500 \mu\text{m}$. Une continuité des points identique à celle observée sur la silice lors de tirs successifs de 0.1 pC (figure V.2) montre que les charges piégées sont stables au sein de l'échantillon. Conditions des tirs : $E_0 = 1100 \text{ eV}$, $I_0 = 10 \text{ pA}$, $\phi = 500 \mu\text{m}$, $J_0 = 5.10^{+3} \text{ pA.cm}^{-2}$, $Q_0 = 0.1 \text{ pC}$.

L'évolution du rendement σ de la zircone yttrée, irradiée avec des électrons de 1100 eV à faible densité de courant $J_0 = 6.10^{+3} \text{ pA.cm}^{-2}$ ($I_0 = 10 \text{ pA}$ sur $\phi = 500 \mu\text{m}$), est présentée figure V.4. Chaque tir délivre une dose de 0.1 ou 1 pC avec un espacement en temps entre les tirs qui varie entre 5 et 15 s.. Le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 de YSZ est de 2.35. A mesure que les tirs s'enchaînent, le rendement électronique secondaire moyen de chaque tir $\langle\sigma\rangle$ baisse. Après l'injection cumulée de 24 pC, soit un temps de tir total de 2.4 s., une pause de 5 minutes a été effectuée. A la reprise de l'irradiation, le rendement électronique secondaire remonte, preuve qu'une partie des charges positives générées a été relaxée dans le matériau. Cette relaxation se manifeste également entre les tirs par une évolution "ondulante" de σ due aux variations de temps entre les tirs, plus ou moins bien contrôlées. Le verre "conductif" présente une relaxation de charges beaucoup plus rapide comme le montre la figure V.5, où deux tirs successifs de 60 et 12 pC à $E_0 = 1100 \text{ eV}$ ont été effectués sur une même zone avec un intervalle de temps de 30 secondes. Le rendement électronique secondaire du second tir repart à la même valeur du rendement intrinsèque estimé lors du premier tir $\sigma_0 = 1.46$, preuve que les charges positives générées lors du précédent tir ont été entièrement relaxées et qu'on irradie donc une zone à nouveau vierge de charge. On observe le

même phénomène lors de l'irradiation de ce même verre à $E_0 = 3000 \text{ eV} > E_2$ (figure V.6). Les couches minces étudiées présentent également une relaxation de charges mais celle-ci dépend du substrat, comme nous le verrons dans la section VI-1.

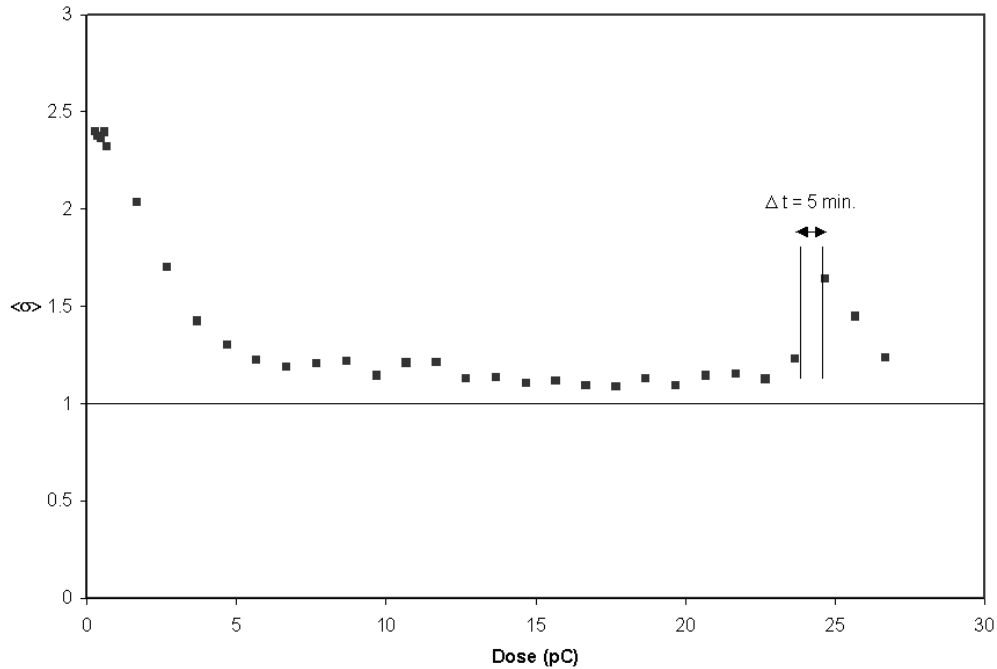


Figure V.4 : Variation du σ lors de tirs successifs effectués sur une même zone de YSZ. Chaque point représente le σ moyen d'un tir de 0.1 ou 1 pC sur $\phi = 500 \mu\text{m}$. Une pause de 5 minutes a été effectuée après un temps de tir cumulé de 2.4 s., soit une dose Q_0 totale de 24 pC. La discontinuité montre l'instabilité d'une partie des charges piégées dans le matériau. Conditions des tirs : $E_0 = 1100 \text{ eV}$, $I_0 = 10 \text{ pA}$, $J_0 = 5.10^{+3} \text{ pA.cm}^{-2}$, $Q_0 = 0.1 \text{ ou } 1 \text{ pC}$.

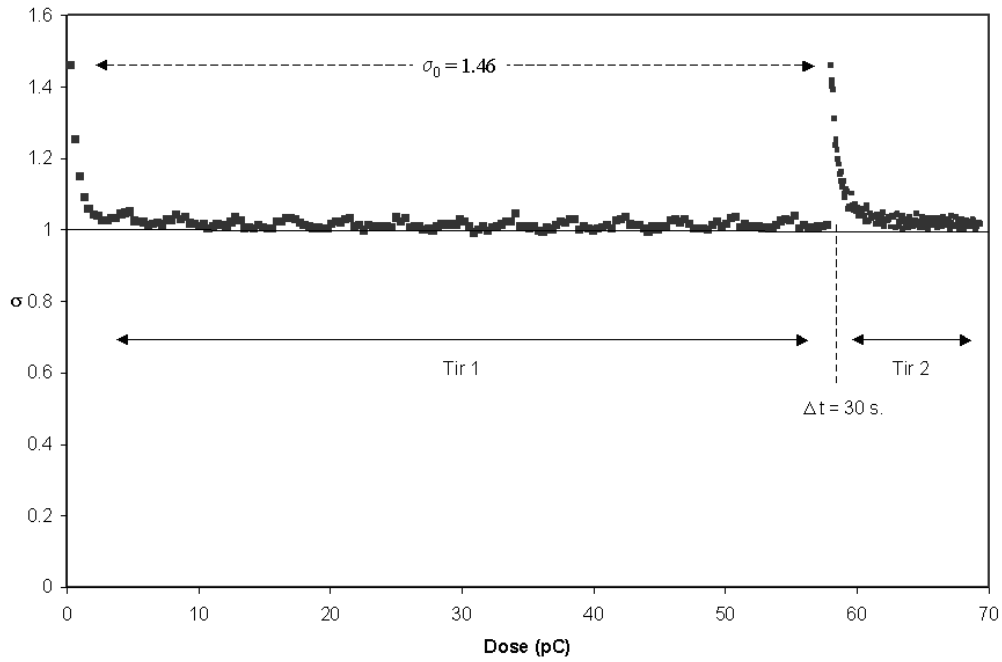


Figure V.5 : Variation du σ lors de deux tirs successifs effectués sur une même zone d'un verre "conductif". L'intervalle de temps entre les deux tirs est de 30 secondes. Après cette interruption de l'irradiation, les charges absorbées ont été entièrement relaxées car le rendement électronique secondaire du second tir repart de $\sigma_0 = 1.46$. Conditions des tirs : $E_0 = 1100$ eV, $I_0 = 1200$ pA, $J_0 = 6.10^{+5}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 60$ pC (tir 1) et $Q_0 = 12$ pC (tir 2).

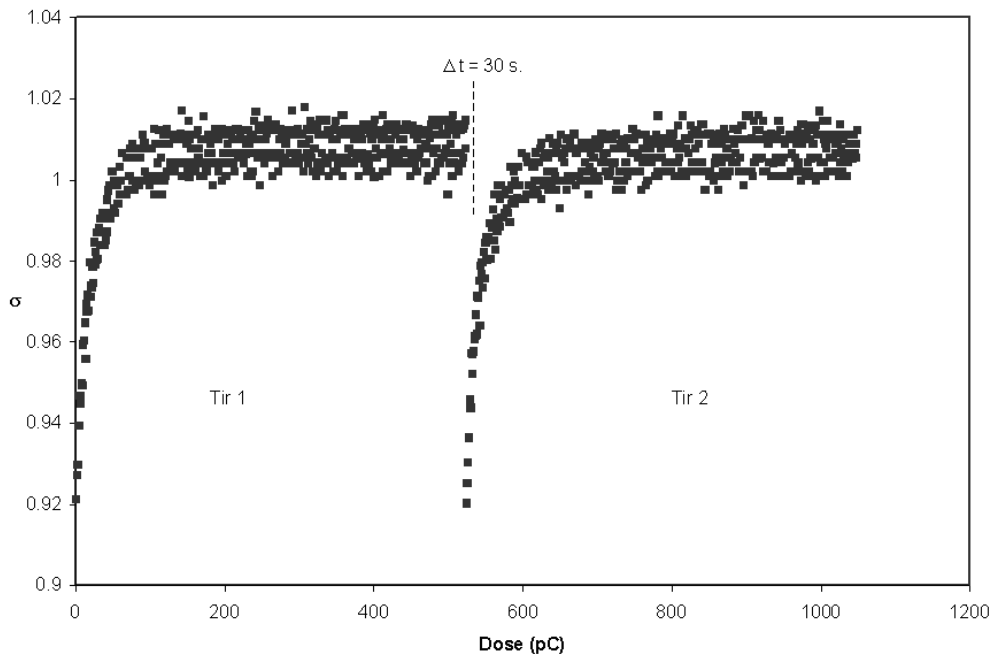


Figure V.6 : Variation du σ lors de deux tirs successifs effectués sur une même zone d'un verre "conductif". L'intervalle de temps entre les deux tirs est de 30 secondes. Après cette interruption de l'irradiation, les charges absorbées ont été entièrement relaxées car le rendement électronique secondaire du second tir repart de $\sigma_0 = 0.92$. Conditions des tirs : $E_0 = 3000$ eV, $I_0 = 520$ pA, $J_0 = 6.10^{+7}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 520$ pC.

D'après ces expériences, les matériaux isolants peuvent être classés en deux groupes (tableau VI.2) en fonction de leur faculté à relaxer les charges générées. Une nouvelle terminologie peut être définie :

- Les matériaux isolants présentant des résistivités supérieures à quelque $10^{+12} \Omega.cm$ ne relaxant pas les charges à la température ambiante, c'est-à-dire les piégeant de manière stable, seront appelés isolants "piégeurs".
- Les matériaux isolants de plus faibles résistivités ($10^{+6} \leq \rho \leq 10^{+12} \Omega.cm$) relaxant les charges à la température ambiante seront appelés isolants "conductifs".

Le classement donné dans le tableau VI.2 est valable à température ambiante. Comparativement aux expériences menées par Vallayer [2,46], au dessus d'une certaine température T_S où le piégeage stable devient inefficace, un isolant "piégeur" peut se transformer en un "conductif". Inversement, en refroidissant le matériau, la densité de pièges stables augmente et un isolant "conductif" peut devenir "piégeur" à une température $T_S' < T_S$.

Tableau V.2 : Classement des matériaux étudiés en fonction de leur faculté à relaxer les charges générées à température ambiante. La résistivité de chaque matériau est indiquée.

Verre "piégeur"	MgO	SiO ₂	Saphir	Verre "conductif"	YSZ	Verres en couche mince	Oxydes de chrome
$10^{+18} \Omega.cm$	$\approx 10^{+16} \Omega.cm$	$\approx 10^{+15} \Omega.cm$	$10^{+14} \Omega.cm$	$\approx 10^{+11} \Omega.cm$	$= 10^{+10} \Omega.cm$	$10^{+6} \text{ à } 10^{+10} \Omega.cm$	$\approx 10^{+7} \Omega.cm$
← "PIEGEURS"				"CONDUCTIFS" →			

V-2 Régimes de charge des isolants "piégeurs"

L'importance que revêt la densité de courant du faisceau primaire lors de l'irradiation d'un isolant aux électrons, tant sur la cinétique de charge que sur l'établissement du régime stationnaire, a été abordée au cours des paragraphes précédents. En fonction du domaine d'énergie considéré, nous avons pu mettre en évidence différents régimes de charge dépendant uniquement de la densité de courant.

V-2.1 Régime autorégulé

Domaine d'énergie $E_1 < E_0 < E_2$

Le premier régime de charge observé est effectif aux faibles densités de courant $J_0 \approx 5.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$. Lorsque l'énergie du faisceau primaire E_0 est comprise entre E_1 et E_2 (figure I.23), le matériau présente un rendement électronique secondaire intrinsèque supérieur à 1. Au fur et à mesure que l'irradiation progresse, soit lors d'un long tir, soit lors d'une succession de tirs courts, le courant secondaire tend vers I_0 tandis que le courant d'influence tend vers 0 (figure V.7). En appliquant la relation (IV.6), on constate alors que le rendement électronique secondaire σ chute depuis sa valeur intrinsèque σ_0 vers la valeur 1 (figure V.8). Lorsqu'on a $\sigma = 1$, on atteint un état stationnaire caractérisé par une charge piégée stable, globalement positive, qui ne varie plus avec la dose. Les trous créés durant l'irradiation électronique ne sont qu'en partie compensés par les électrons primaires qui ne s'échappent pas du matériau. Comme la densité de charges intrinsèques mobiles du matériau n'est pas suffisante pour neutraliser l'excès de charges positives, il y a formation d'une charge piégée stable positive. Un champ électrique interne tourné vers la surface, qui croît à mesure que l'irradiation progresse, est alors créé sous la surface de l'échantillon (figure V.9). Il induit un blocage de l'émission électronique secondaire qui se traduit par une baisse du rendement σ . Lorsque le rendement σ atteint la valeur 1, le système est dans un état stationnaire : en moyenne, un électron secondaire est émis pour chaque électron primaire qui pénètre dans

l'échantillon. La charge piégée stable positive ($Q_T \approx 0.7 \text{ pC}$, soit environ 360 pC.cm^{-2}) et le potentiel de surface positif ($V_S \approx +20 \text{ V}$, relation (IV.3)) ainsi créés ne varient plus : c'est le régime auto-régulé.

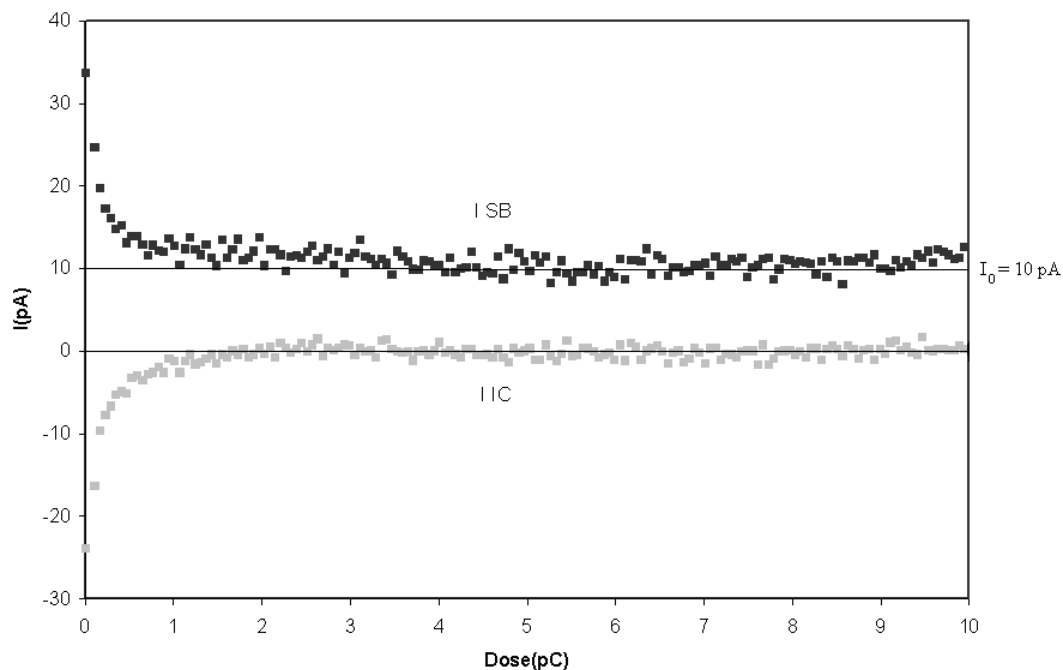


Figure V.7 : Variation des courants d'influence et secondaire en fonction de la dose injectée sur une silice. $E_0 = 500 \text{ eV}$, $I_0 = 10 \text{ pA}$, $\phi = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $J_0 = 5.10^{+3} \text{ pA.cm}^{-2}$, $Q_0 = 10 \text{ pC}$.

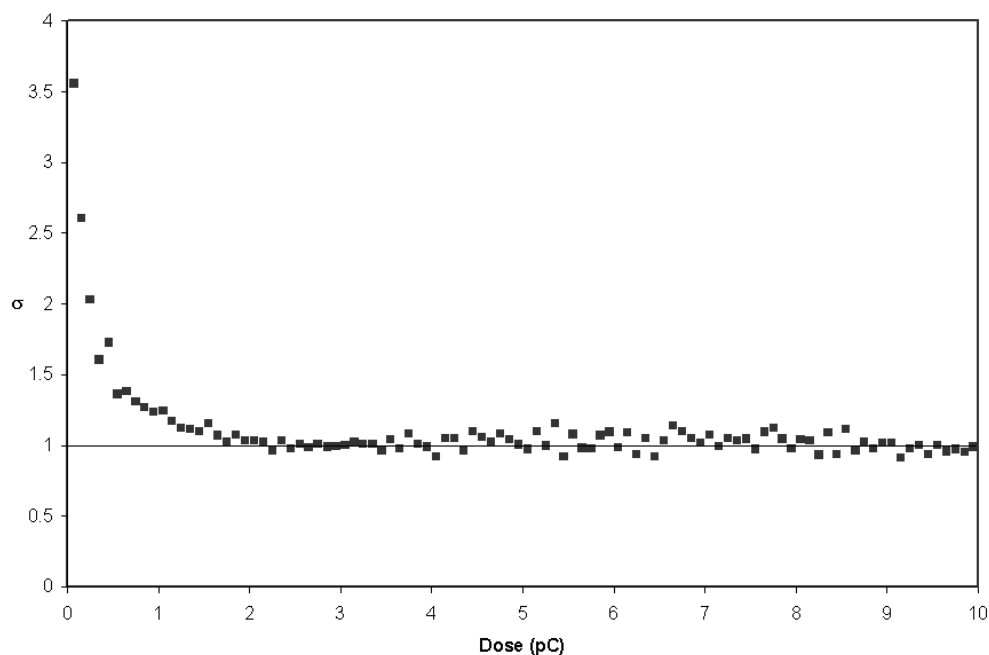


Figure V.8 : Variation de σ en fonction de la dose injectée sur une silice déposée sur ITO. $E_0 = 500 \text{ eV}$, $I_0 = 10 \text{ pA}$, $\phi = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $J_0 = 5.10^{+3} \text{ pA.cm}^{-2}$, $Q_0 = 10 \text{ pC}$.

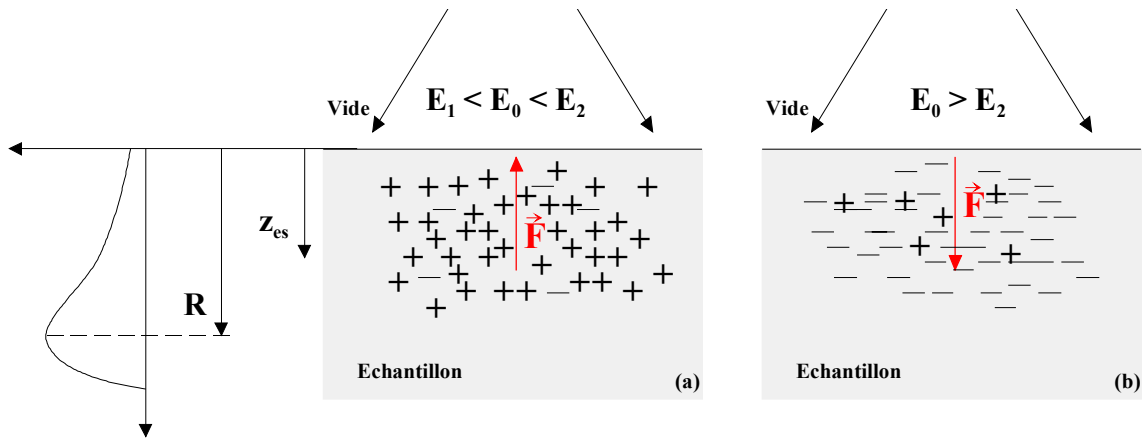


Figure V.9 : Sens du champ créé par l'injection d'électrons dont l'énergie est située de part et d'autre du crossover E_2 .

La figure V.10 donne la quantité de charges piégées dans un saphir recuit à 1000°C pendant 2 heures lorsque le régime autorégulé est atteint en fonction de l'énergie des électrons primaires E_0 comprise entre E_m et E_2 , E_m étant l'énergie à laquelle σ_0 est maximum (ici : $E_m = 1100$ eV). Le régime autorégulé est atteint pour des quantités de charges piégées extrêmement faibles. Par exemple, à $E_0 = 1100$ eV, ce régime est atteint pour $Q_T \approx 1.16$ pC, soit une densité de charges d'environ 590 pC.cm⁻², ce qui donne un potentiel de surface V_S d'environ $+15.2$ V. On remarque également sur cette figure que la quantité de charges piégées pour atteindre ce régime varie comme l'inverse de la racine carré de l'énergie primaire des électrons E_0 . Le potentiel de surface étant directement proportionnel à Q_T (IV.3), on peut écrire :

$$V_S \propto E_0^{-1/2}$$

Cette dépendance n'a pu être vérifiée avec précision que sur le saphir car celui-ci présente de hauts rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 (figure V.7) jusqu'à une énergie très élevée ($E_2 \approx 23$ keV). La quantité de charges piégées, lorsque le régime autorégulé est atteint, est alors suffisamment élevée et différenciée d'une énergie à l'autre pour dégager une telle tendance.

Les silices de 1.2 μm d'épaisseur et le verre "piégeur" présentent de faibles rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 (figure V.8 et tableau V.1) et une faible énergie de crossover $E_2 \approx 2500$ eV. La charge piégée, lorsque le régime autorégulé est atteint, est faible et la forte imprécision sur sa variation d'une énergie à l'autre ne permet pas d'établir une loi physique, mais néanmoins, on constate bien que la charge piégée et donc le potentiel de surface diminuent lorsque l'énergie augmente, comme pour le saphir.

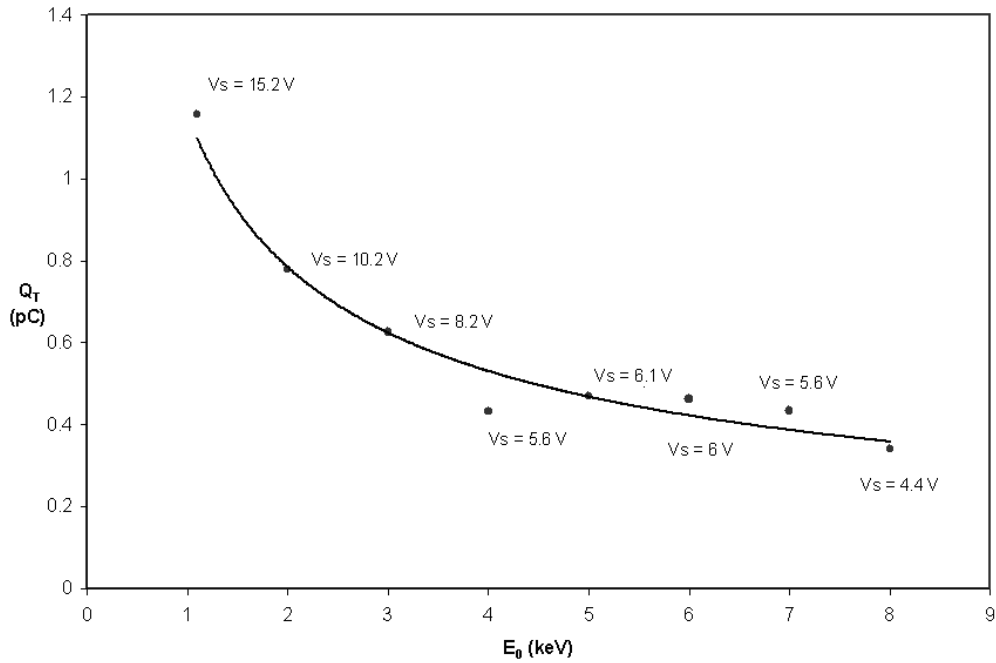


Figure V.10 : Charge piégée Q_T lorsque le régime autorégulé est atteint sur un saphir recuit à 1000 °C pendant 2 heures. Le potentiel de surface calculé par la formule (IV.3) est indiqué.

Domaine d'énergie $E_0 > E_2$

De manière similaire, lorsque l'énergie du faisceau primaire E_0 est supérieure à E_2 , le matériau présente un rendement électronique secondaire intrinsèque inférieur à 1 et la charge piégée est globalement négative. Cette fois-ci, le champ créé est extracteur (figure V.9), le rendement σ croît à mesure que l'irradiation progresse (figure V.11). Le régime stationnaire atteint est, dans ce cas, caractérisé par un potentiel de surface négatif créé par une charge piégée stable négative Q_T qui ne varie plus avec la dose injectée. Par exemple, le régime autorégulé dans le verre "piégeur" irradié à 6 keV (figure V.11) est obtenu pour une charge $Q_T \simeq -15$ pC (soit 7600 pC.cm⁻²) qui donne un potentiel de surface $V_S \simeq -275$ V.

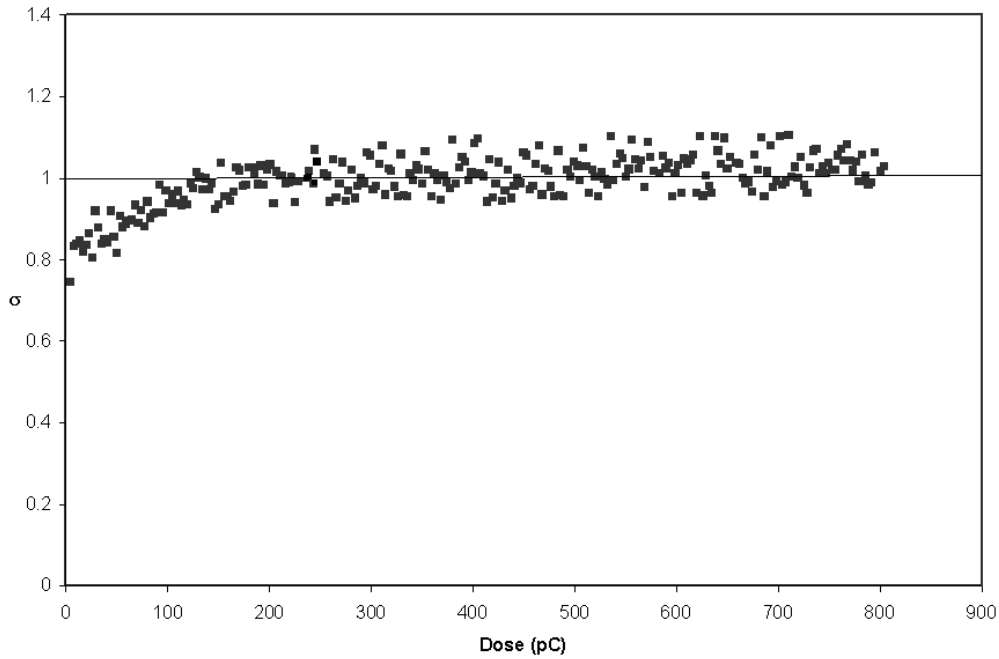


Figure V.11 : Variation de σ en fonction de la dose injectée sur un verre "piégeur".
 $E_0 = 6000$ eV, $I_0 = 20$ pA, $\phi = 500$ μm , $J_0 = 10^{+4}$ pA.cm⁻², $Q_0 = 800$ pC.

Mais à mesure que l'énergie E_0 s'éloigne de E_2 , la charge piégée requise pour l'obtention du régime autorégulé augmente. On a donc un potentiel de surface qui devient de plus en plus négatif. Il en résulte qu'au-delà d'une certaine énergie critique E_C , le régime autorégulé devient inaccessible à l'expérience en raison d'un potentiel trop répulsif qui distord le faisceau d'électrons (voir § III-2.5.c). Dans la silice très pure, on a : $E_C \approx 5500$ eV, dans MgO, elle vaut : $E_C \approx 20$ keV et dans le saphir : $E_C \approx 23$ keV, l'énergie du crossover E_2 .

Au-delà de cette énergie critique E_C , la variation du rendement σ prend l'aspect représenté figure V.12 pour du MgO (100) irradié à 30 keV avec $J_0 = 3.10^{+4}$ pA.cm⁻². Parti de $\sigma_0 = 0.36$, le rendement électronique secondaire croît rapidement à ≈ 0.78 après seulement 50 pC injectés. Par la suite, σ augmente très lentement en fonction de la dose sans jamais atteindre l'unité. On notera que la rupture de pente, qui se produit après environ 50 pC d'injection, correspond à une charge piégée $Q_T \approx -9$ pC (soit ≈ 4600 pC.cm⁻²) d'où un potentiel de surface V_S de -120 V environ. On ne peut donc pas invoquer une distorsion du faisceau de 30 keV pour expliquer cette rupture de pente. L'évolution de σ est ensuite très douce puis stagne à une valeur très éloignée de l'unité (≈ 0.9). Le matériau se charge alors très rapidement et le potentiel de surface devient très négatif, d'où l'apparition d'un effet miroir après une injection de 4500 pC correspondant à une charge piégée $Q_T \approx -760$ pC (soit $\approx 4.10^{+5}$ pC.cm⁻²) et un potentiel de surface $V_S \approx -10200$ V, de l'ordre du 1/3 de la tension d'accélération des

électrons (voir § III-2.5.c). L'observation de la surface à une énergie de 1100 eV révèle la présence d'un miroir électrostatique (figure V.13).

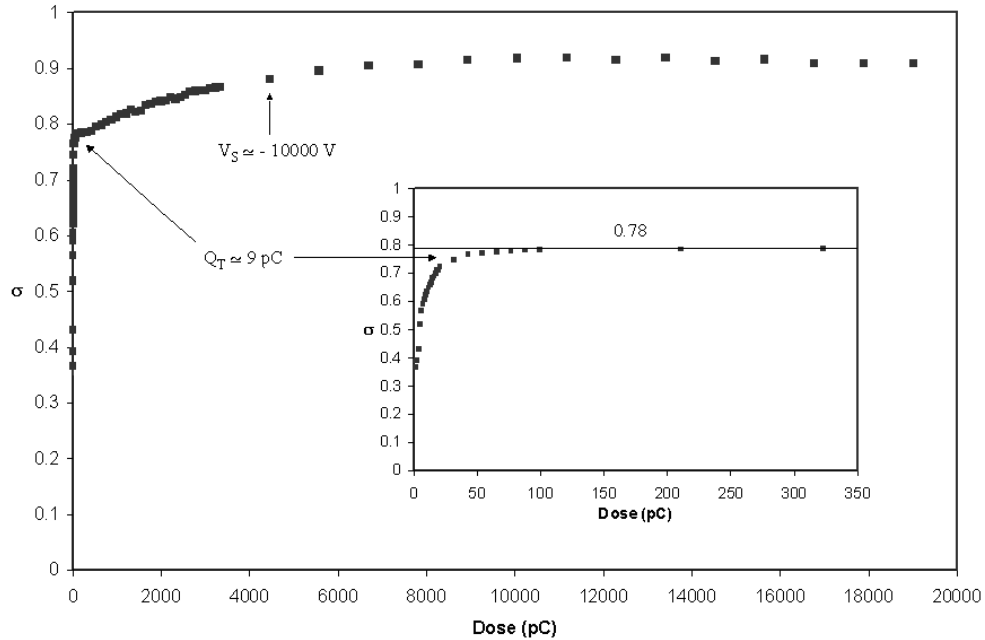


Figure V.12 : Variation du rendement σ pour du MgO (100) irradié à 30 keV avec $I_0 = 60 \text{ pA}$, $\phi = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $J_0 = 3.10^{+4} \text{ pA.cm}^{-2}$. L'insert correspond à un zoom sur le début de l'injection.

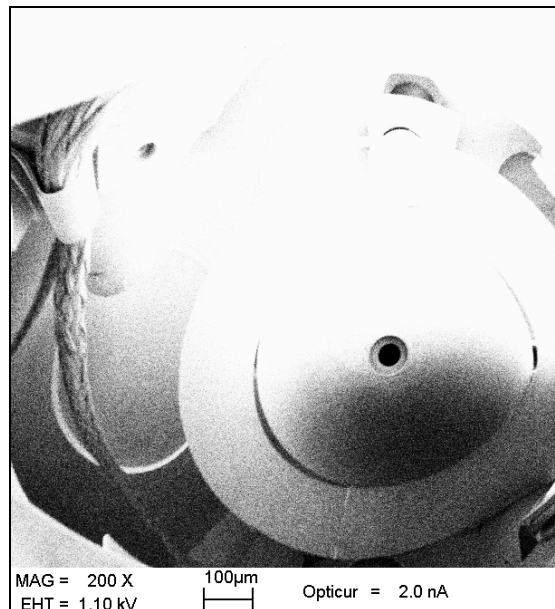


Figure V.13 : Image miroir obtenue après l'irradiation à $E_0 = 30 \text{ keV}$ avec $I_0 = 60 \text{ pA}$, $\phi = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $J_0 = 3.10^{+4} \text{ pA.cm}^{-2}$. L'image est obtenue avec un faisceau d'électrons d'énergie 1.1 keV.

V-2.2 Effet de la densité de courant

Domaine d'énergie $E_1 < E_0 < E_2$

Lorsque la densité de courant est supérieure à quelque 5.10^{+5} pA.cm⁻², le régime autorégulé est différent de celui défini précédemment. Comme le montrent les figures V.14 et V.15, lorsque la densité de courant J_0 augmente, la décroissance du rendement σ à $E_0 = 1100$ eV n'est plus monotone mais passe par un minimum légèrement inférieur à l'unité avant de remonter vers la valeur stationnaire 1. Ce passage sous l'unité est caractéristique d'une inversion du signe de la charge sous la surface de l'échantillon.

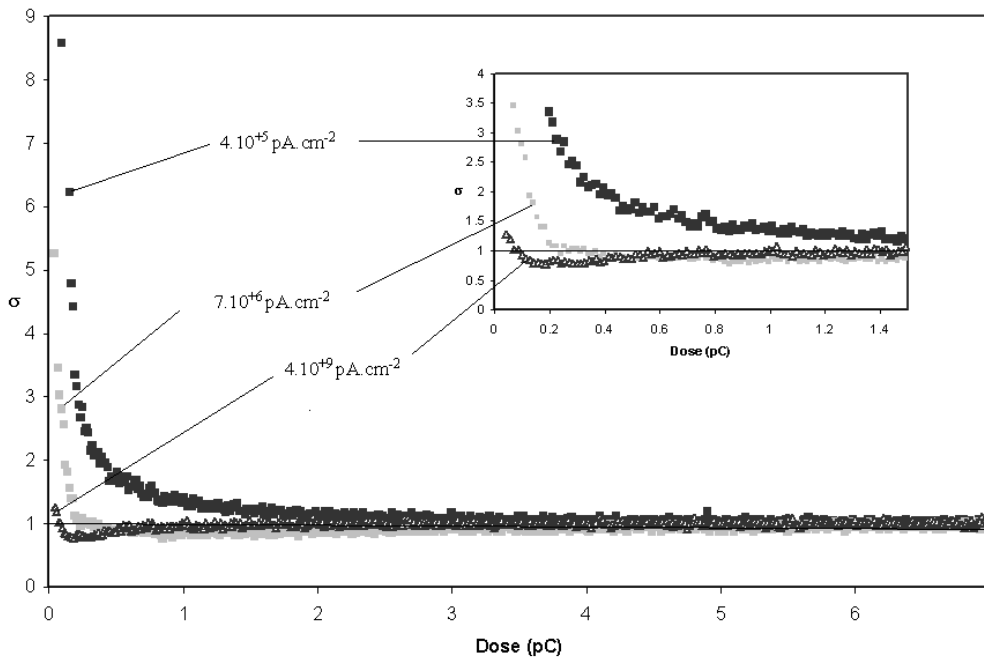


Figure V.14 : Évolutions du rendement σ en fonction de la dose injectée lors d'une irradiation d'un saphir à 1100 eV à différentes densités de courant : $J_0 = 4.10^{+5}$ pA.cm⁻², $J_0 = 7.10^{+6}$ pA.cm⁻² et $J_0 = 4.10^{+9}$ pA.cm⁻². L'insert correspond à un zoom sur ces évolutions.

La figure V.16 donne la variation de la charge piégée en fonction de la dose injectée pour les différentes densités de courant J_0 de la figure V.14. On constate qu'aux hautes densités de courant ($J_0 = 7.10^{+6}$ pA.cm⁻² et 4.10^{+9} pA.cm⁻²), une charge négative est obtenue pour une énergie primaire du faisceau incident $E_0 = 1100$ eV comprise entre les deux énergies de crossover E_1 et E_2 où, selon l'approche conventionnelle, une charge positive est attendue [19,86-89].

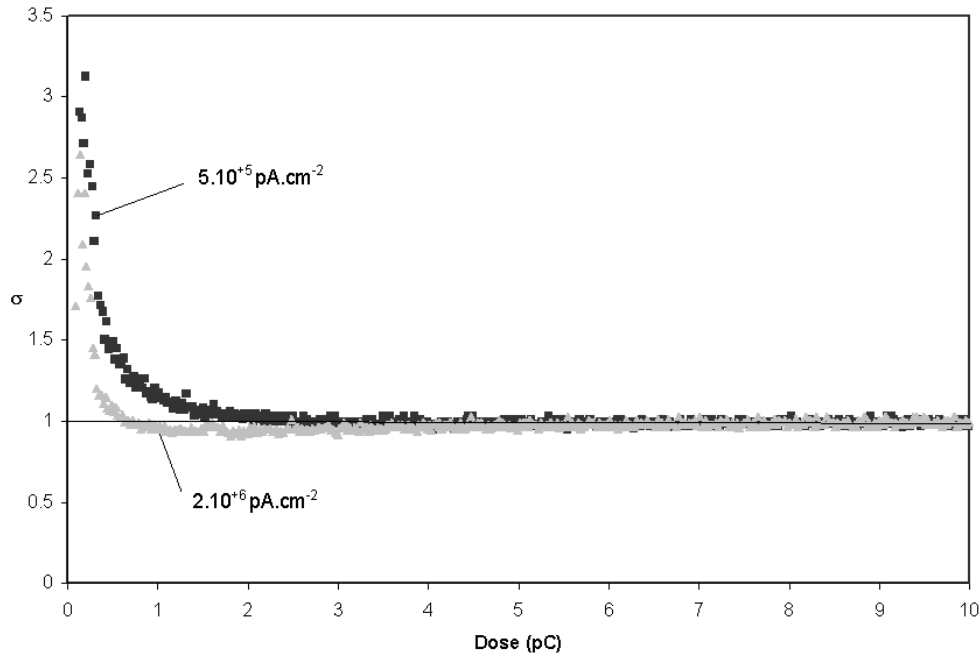


Figure V.15 : Évolutions du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose injectée à deux densités de courants différentes : $J_0 = 5.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$ et $J_0 = 2.10^6 \text{ pA.cm}^{-2}$ lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" à $E_0 = 1100 \text{ eV}$.

Ainsi, pour le saphir irradié avec une densité de courant $J_0 = 4.10^9 \text{ pA.cm}^{-2}$, le régime autorégulé est atteint pour une quantité de charges négatives d'environ $Q_T = -0.2 \text{ pC}$ ce qui correspond à un potentiel de surface V_S de l'ordre de -2.6 V (figure V.14). Cette cinétique de charge peut également être établie lors d'une succession de tirs espacés de quelques minutes, preuve que ce type de piégeage est stable (figure V.17). Bien que le temps de réponse du système de mesures des courants d'influence et secondaire des trois tirs présentés sur la figure V.14 soit identique, on constate qu'on ne mesure pas le rendement intrinsèque réel $\sigma_0 = 9.8 \pm 0.1$, lorsque la densité de courant augmente, mais des rendements intrinsèques apparents σ_0' qui diminuent lorsque J_0 croît : $\sigma_0' = 8.6$ à $J_0 = 4.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$, $\sigma_0' = 5.3$ à $J_0 = 7.10^6 \text{ pA.cm}^{-2}$ et $\sigma_0' = 1.3$ à $J_0 = 4.10^9 \text{ pA.cm}^{-2}$. L'émission électronique secondaire intrinsèque du matériau non chargé est donc, elle-même, affectée par la densité de courant qui a un effet bloquant.

Ainsi, pour toute énergie de faisceau primaire E_0 inférieure à E_2 et quelle que soit la densité de courant du faisceau primaire J_0 , on atteint le régime autorégulé tel que $\sigma_{st} = 1$ avec une régulation par charges piégées positives si $J_0 \lesssim 5.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$ et par charges piégées négatives si $J_0 \gtrsim 5.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$.

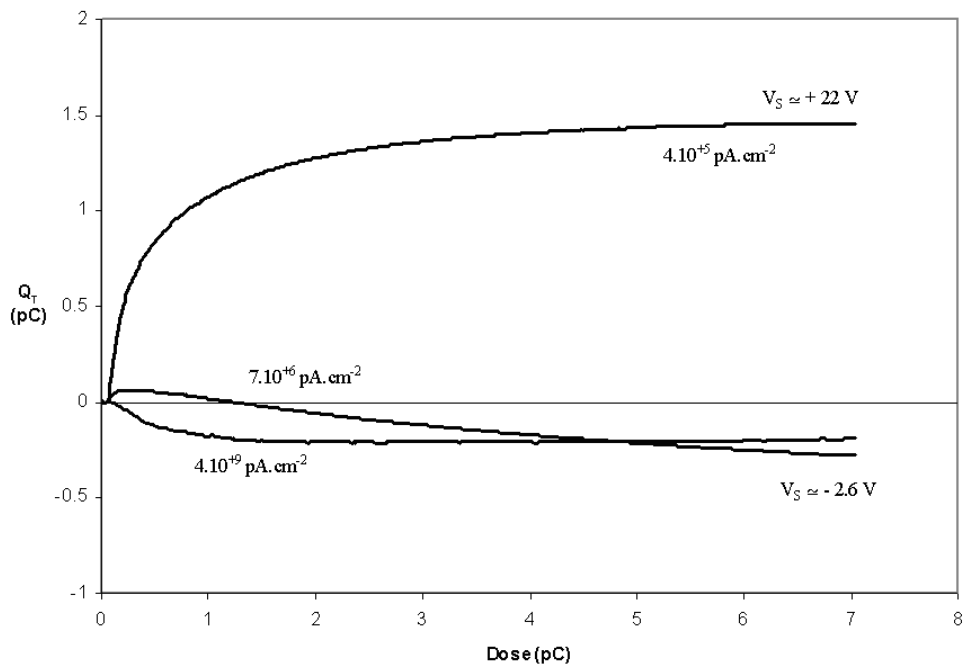


Figure V.16 : Évolutions de la quantité de charges piégées en fonction de la dose injectée lors de l'irradiation d'un saphir à 1100 eV à différentes densités de courant : $J_0 = 4.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$, $J_0 = 7.10^{+6} \text{ pA.cm}^{-2}$ et $J_0 = 4.10^{+9} \text{ pA.cm}^{-2}$.

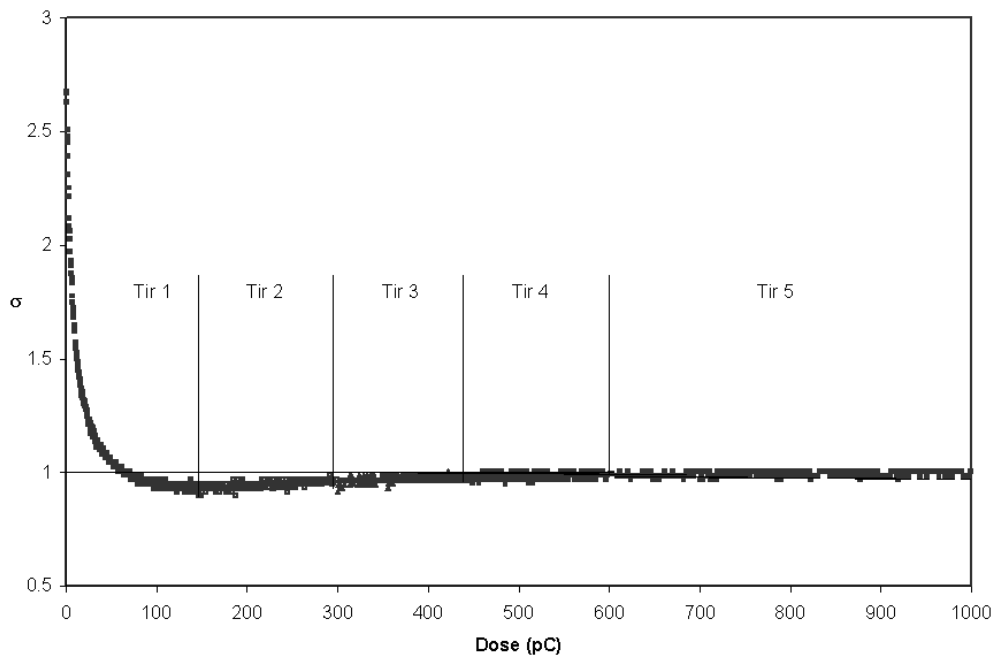


Figure V.17 : Évolution du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose avec $J_0 = 10^{+6} \text{ pA.cm}^{-2}$ lors de cinq tirs successifs espacés de 15 s. sur une silice déposée sur ITO à $E_0 = 600 \text{ eV}$.

Domaine d'énergie $E_2 < E_0 < E_C$

La figure V.18 montre l'évolution du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose à deux densités de courants différentes : $J_0 = 3.10^{+5}$ pA.cm⁻² et $J_0 = 10^{+7}$ pA.cm⁻² lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" à $E_0 = 6000$ eV. Le verre commence à se charger négativement ($\sigma < 1$), conformément à ce qui est attendu à cette énergie (figure V.11), puis le rendement dépasse la valeur 1 et se stabilise à la valeur $\sigma_{st} = 1.03$, d'où l'apparition d'une charge piégée positive. La figure V.19 représentant la variation de la charge piégée Q_T en fonction de la dose montre bien l'inversion de signe de la charge au cours de l'irradiation. On remarquera sur cette figure V.19 que plus la densité de courant est élevée, moins grande est la quantité de charges piégées négatives. Ainsi, à une densité $J_0 = 10^{+7}$ pA.cm⁻², la charge négative piégée n'est que de - 14 pC alors qu'elle atteint - 93 pC à plus faible densité de courant $J_0 = 3.10^{+5}$ pA.cm⁻².

La stabilisation du rendement σ_{st} à la valeur 1.03 signifie qu'une charge positive, croissant en proportion de la dose injectée, est générée dans le matériau. Si ces charges s'accumulaient au point d'impact du faisceau, il en résulterait des potentiels de surface géants qui provoqueraient des claquages. Comme cela ne se produit pas, on en conclut que les charges générées se dispersent au cœur du matériau. La question est de savoir par quel mécanisme. Ce problème sera traité dans sa globalité dans la section V-4.

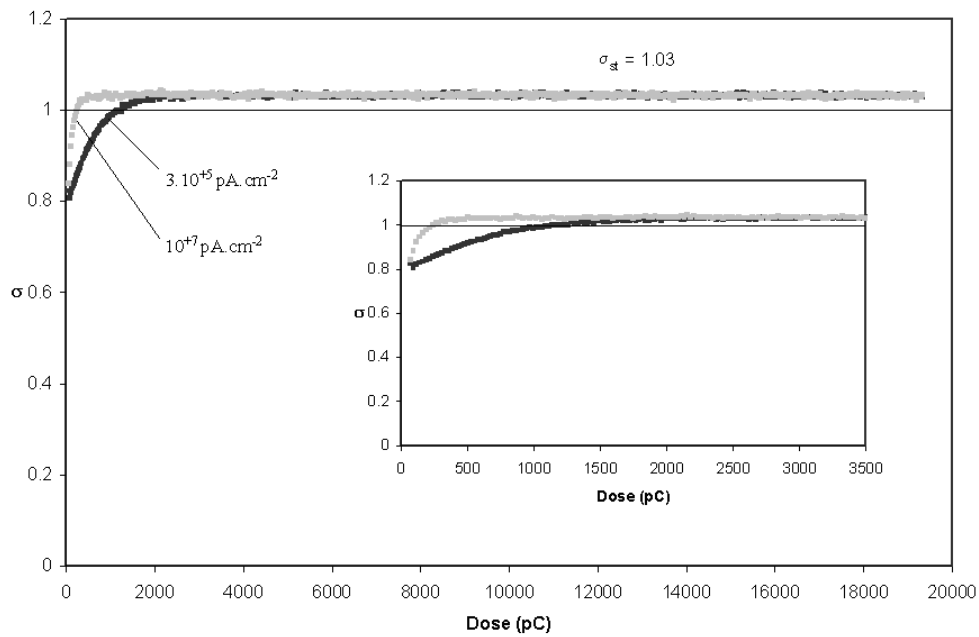


Figure V.18 : Évolutions du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose à deux densités de courants différentes ($J_0 = 3.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$ et $J_0 = 10^7 \text{ pA.cm}^{-2}$) lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" à $E_0 = 6000 \text{ eV}$. L'insert correspond à un zoom sur ces évolutions.

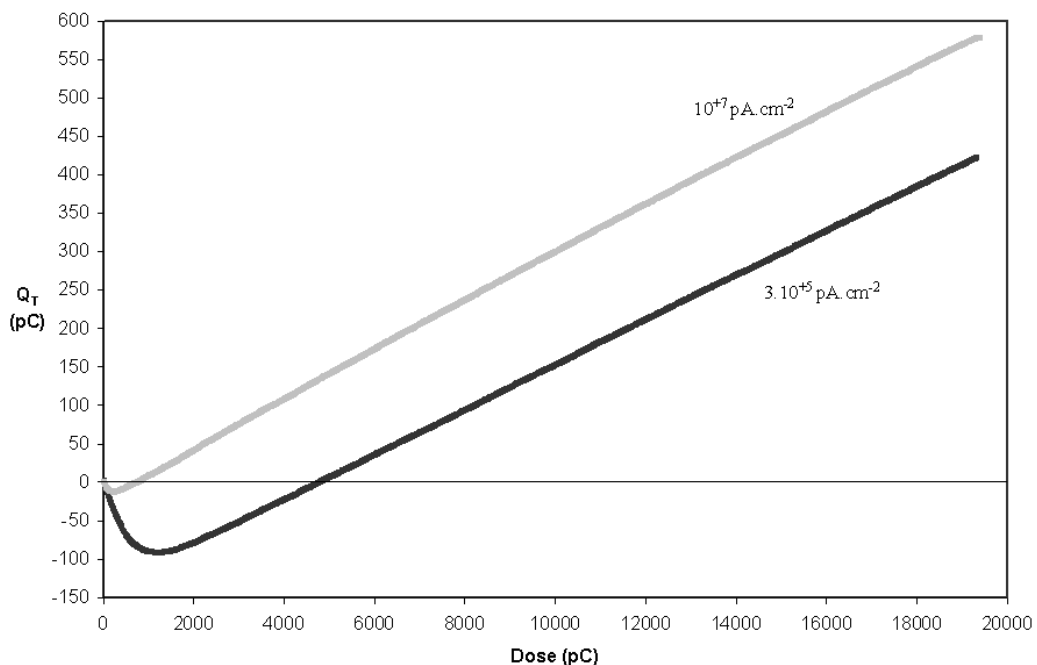


Figure V.19 : Évolutions de la quantité de charges piégées en fonction de la dose à deux densités de courants différentes ($J_0 = 3.10^5 \text{ pA.cm}^{-2}$ et $J_0 = 10^7 \text{ pA.cm}^{-2}$) lors de l'irradiation d'un verre "piégeur" à $E_0 = 6000 \text{ eV}$.

Domaine d'énergie $E_0 > E_C$

A très haute énergie, typiquement entre 10 et 40 keV selon le matériau considéré, un effet de densité de courant spécifique est observé pour $J_0 \gtrsim 10^{+6}$ pA.cm⁻². Un exemple est donné sur la figure V.20 dans le cas d'un MgO (110) recuit sous air à 1500°C pendant 2 heures et irradié avec des électrons de 30 keV et d'intensité $I_0 = 2000$ pA ($J_0 = 10^{+6}$ pA.cm⁻²). La figure V.20 présente les courants d'influence et secondaire en fonction de la dose injectée ainsi que l'évolution du rendement électronique secondaire σ . Le rendement commence par croître régulièrement de sa valeur intrinsèque $\sigma_0 = 0.46$ jusqu'à $\simeq 0.77$ après l'injection de 4500 pC. La charge nette négative implantée jusqu'à cette dose est $Q_T = - 2200$ pC, qui est responsable d'un potentiel de surface V_S d'environ - 29700 V si toutes les charges sont restées concentrées au point d'impact. L'injection continuant, on observe sur le collecteur secondaire une intense émission erratique d'électrons corrélée à de fortes chutes erratiques du courant d'influence (figure V.20.a.). Pendant cette phase, le rendement électronique secondaire moyen $\langle \sigma \rangle$ est estimé à $\langle \sigma \rangle \simeq 1.08$. Le matériau évacue plus de charges qu'il n'en reçoit. Cette exoémission d'électrons s'arrête brusquement quand la dose injectée atteint 9500 pC. Après l'exoémission, le rendement électronique secondaire repart à une valeur légèrement inférieure ($\sigma = 0.38$) au rendement intrinsèque $\sigma_0 = 0.46$. Il semble donc que le processus d'exoémission a nettoyé la surface d'une grande partie des charges négatives emmagasinées. L'endommagement de la surface, consécutif aux processus disruptifs d'exoémission, est montré sur la figure V.21. Il est composé de nombreuses fissures et de longues arborescences qui s'étendent bien au-delà de la zone irradiée.

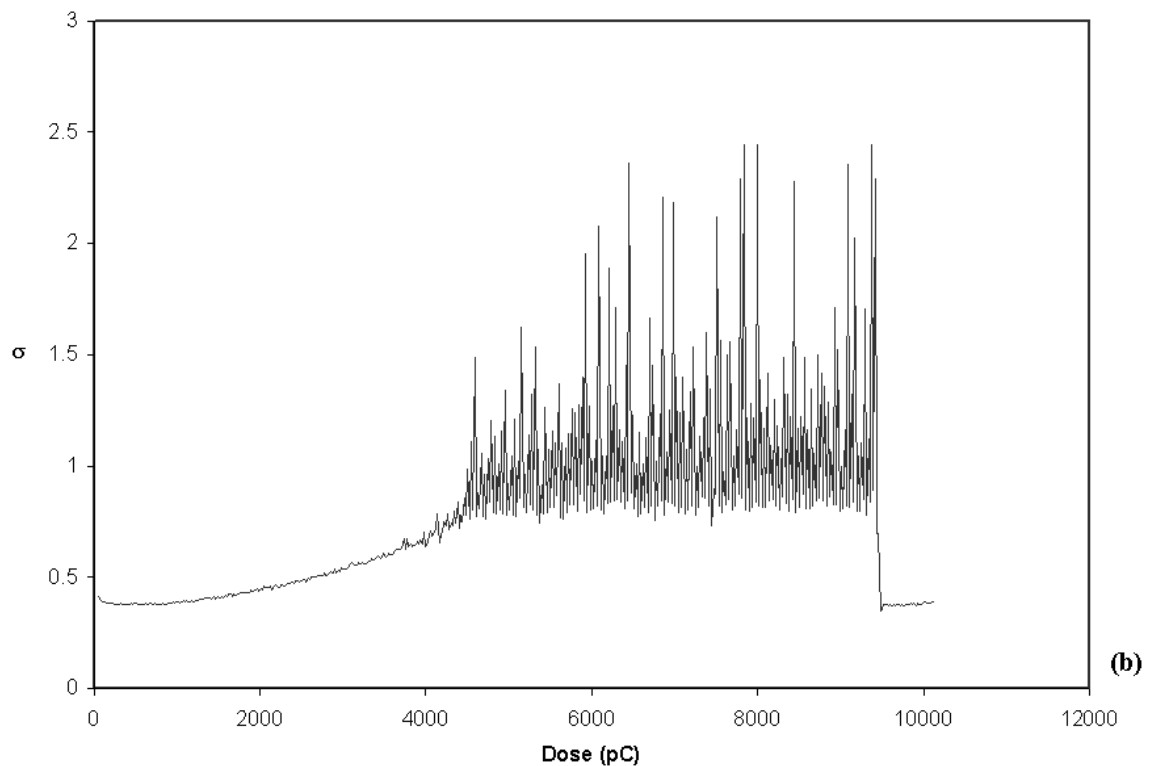
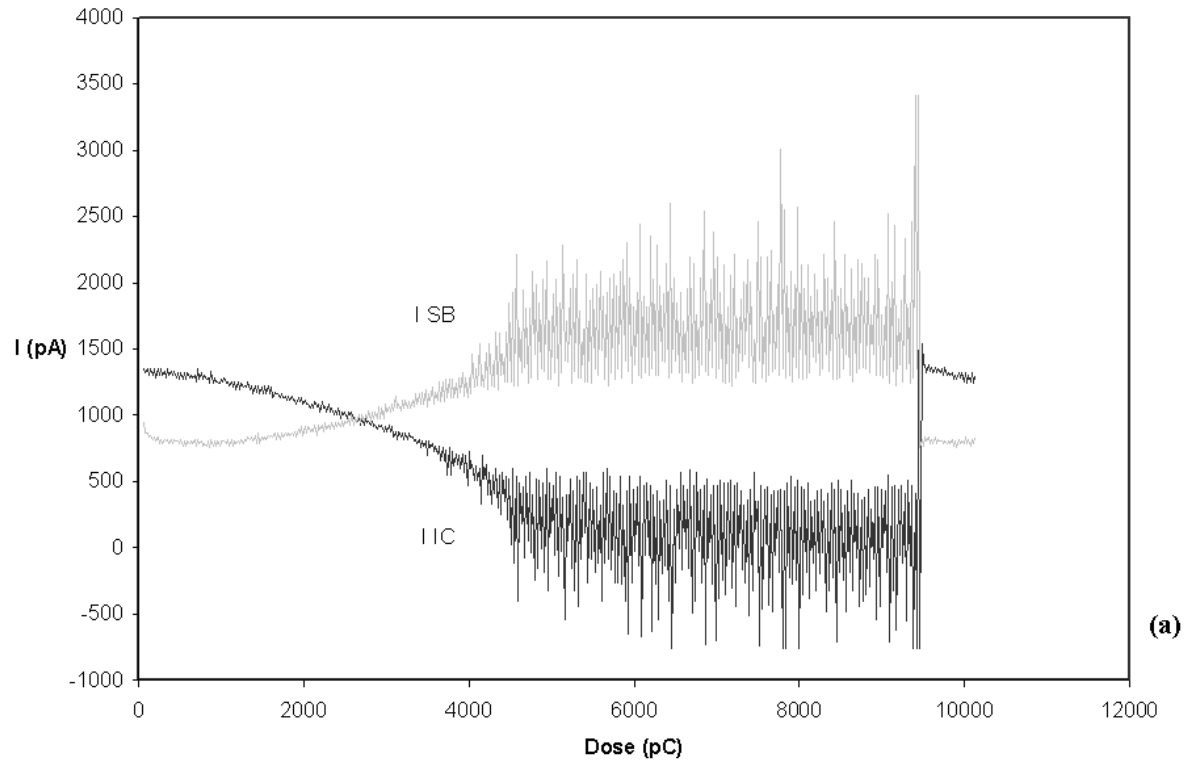


Figure V.20 : (a) : Courbes de courants d'influence et secondaire enregistrée durant l'injection d'électrons de 30 keV avec $J_0 = 10^{+6}$ pA.cm⁻² sur MgO (110).
 (b) Variation du rendement électronique secondaire correspondant aux courbes présentées en (a).

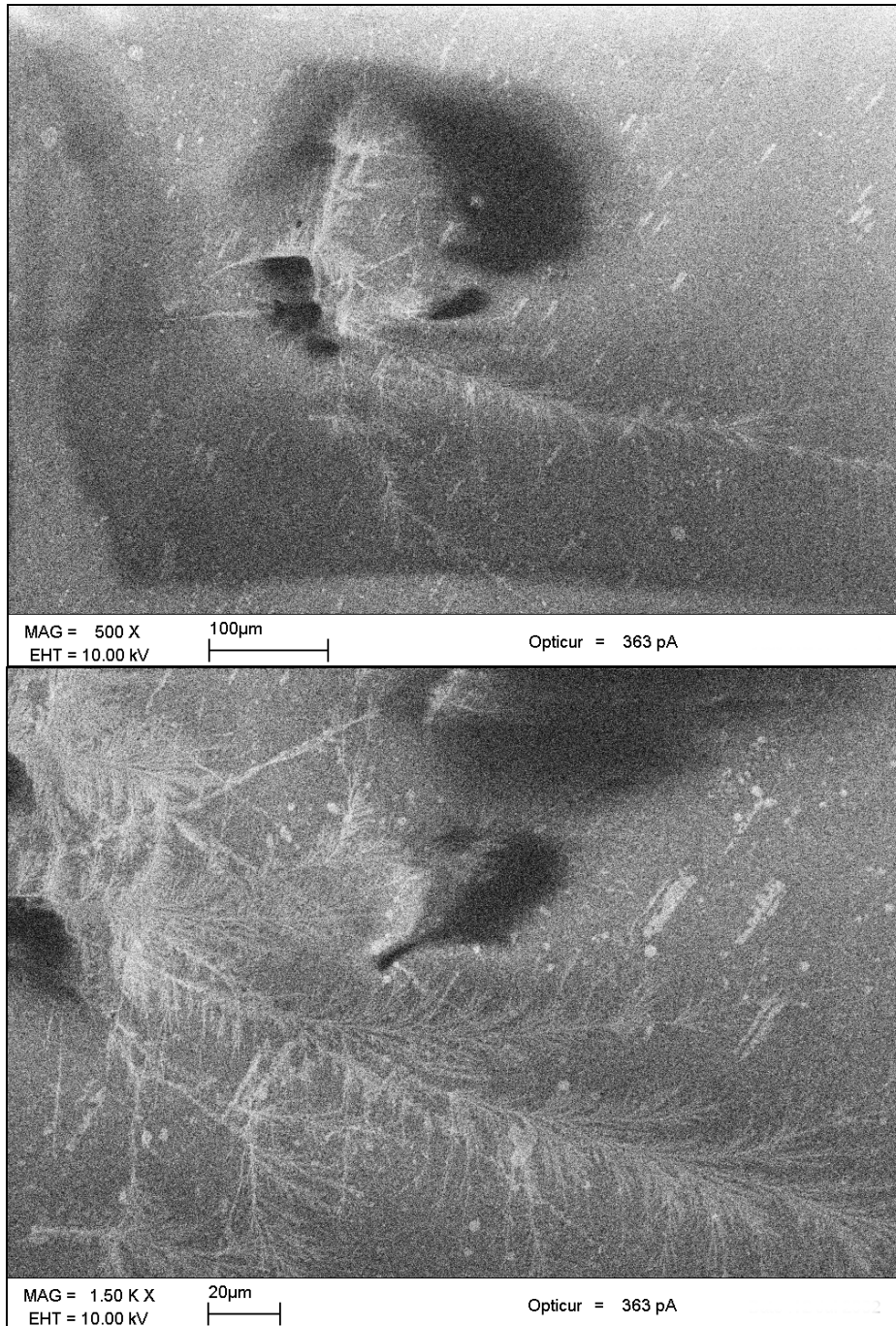


Figure V.21 : Images à $E_0 = 10$ keV de la surface endommagée après le tir présenté figure V.20.

V-3 Etudes des isolants "conductifs"

V-3.1 Mise en évidence d'un courant permanent

La définition d'isolant "conductif", donnée au paragraphe V-1, s'appuie sur le fait que certains isolants ont la faculté de relaxer les charges générées dans le matériau lors de l'irradiation. Il a été montré figures V.4 et V.5, que le rendement σ évoluait, au cours de l'injection, vers une valeur stationnaire différente de l'unité. Pour différencier les comportements des deux types d'isolants, nous appellerons σ_{∞} le rendement stationnaire des isolants "conductifs", celui des isolants "piégeurs" ayant été nommé σ_{st} . Comme le montre la figure V.22, le rendement σ_{∞} d'un verre "conductif" irradié à 1100 eV diminue avec la densité de courant J_0 tandis qu'il augmente lorsqu'il est irradié à 6000 eV.

Le fait que σ_{∞} soit différent de 1 implique que le courant d'influence ne s'annule pas et donc qu'il existe une régulation assurée par un courant permanent I_p dans l'isolant. L'efficacité de cet écoulement permanent est mesurée par le rapport $\sigma_{\infty} / \sigma_0$. Si ce rapport reste égal à un au cours d'une injection à densité de courant J_0 , cela signifie qu'il n'y a pas eu accumulation de charges sous la surface pouvant modifier le rendement électronique intrinsèque σ_0 du matériau et donc que les charges générées s'écoulent parfaitement. C'est pratiquement le cas du verre "conductif" (figure V.22) qui, à $E_0 = 6000$ eV, peut supporter une densité de courant de 3.10^{+5} pA.cm⁻² sans que son rendement intrinsèque soit sensiblement modifié ($\sigma_{\infty} / \sigma_0 = 0.73$). Si le rapport $\sigma_{\infty} / \sigma_0$ varie au cours d'une injection, c'est que des charges se sont accumulées sous la surface. On voit donc que le paramètre σ_{∞} permet de juger de l'état de charge du matériau en fonction de J_0 et fournit un moyen commode de fixer la valeur limite de densité de courant J_0 que peut supporter un matériau "conductif" sans accumulation de charges sous sa surface.

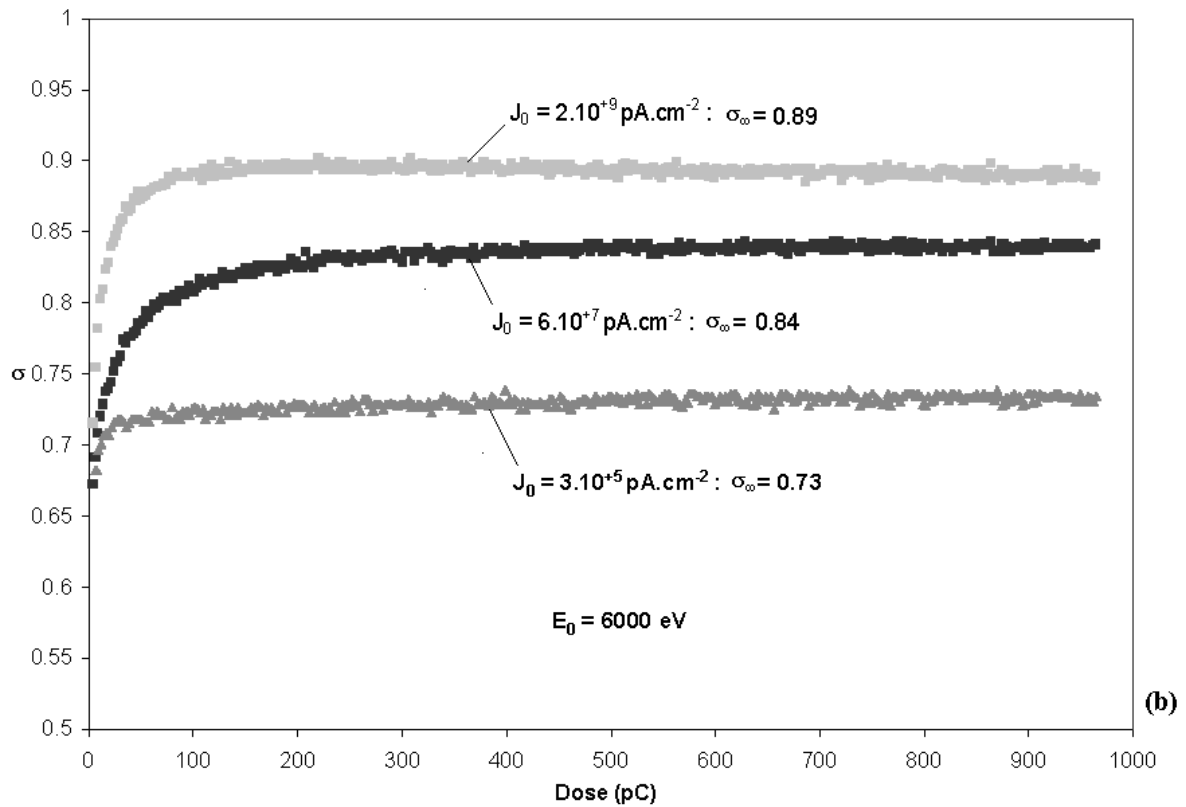
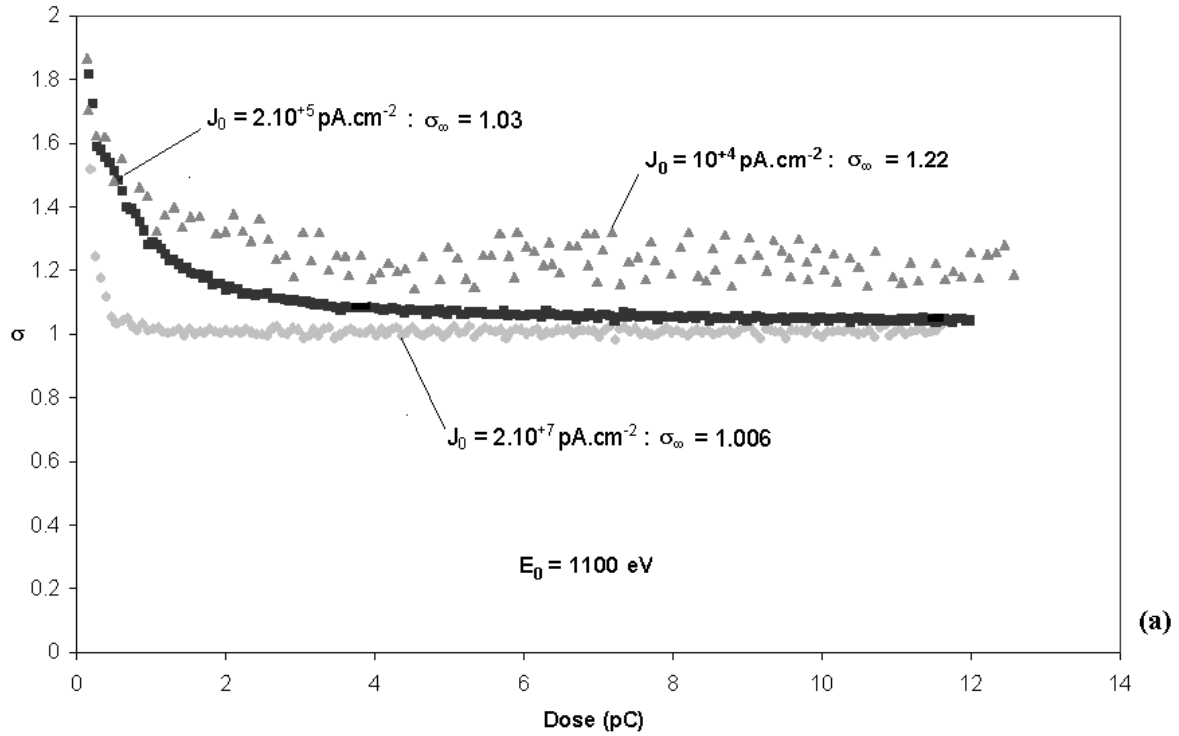


Figure V.22 : Variation de σ au cours de l'irradiation d'un verre "conductif" pour différentes densités de courant J_0 : (a) : $E_0 = 1100$ eV et (b) : $E_0 = 6000$ eV.

Lorsque la densité de courant J_0 est élevée, isolants "piégeurs" et "conductifs" voient leurs régimes stationnaires de charge caractérisés par des valeurs de rendement égales à l'unité ou proches de celle-ci, de part et d'autre. On peut donc craindre une ambiguïté d'interprétation de ces rendements. En fait, pour lever cette ambiguïté, il suffit de caractériser l'isolant à faible densité de courant J_0 pour le classer dans la catégorie "piégeur" ou "conductif", puis d'interpréter les résultats à plus forte densité de courant J_0 en fonction de sa catégorie. L'étude de la charge générée Q_g dans l'échantillon, à faible J_0 , donne une vision très claire du caractère "piégeur" ou "conductif" d'un matériau. Cette charge est définie par l'intégrale du courant d'influence I_{IC} mesuré, soit :

$$Q_g = -\int_0^t I_{IC}(t') dt' \quad (V.1)$$

Nous avons reporté sur la figure V.23 la variation de la charge générée Q_g dans l'échantillon en fonction du temps d'irradiation, à faible J_0 , pour deux matériaux appartenant à chacune des classes d'isolants : le verre "piégeur" et le verre "conductif". Après une variation rapide de Q_g au début de l'irradiation, les deux comportements se différencient. Pour un isolant de type "piégeur", la charge générée tend vers une constante indépendante de la dose, tandis que pour un isolant "conductif", elle varie linéairement en fonction de celle-ci. Dans les isolants "piégeurs", la saturation de la charge générée Q_g , égale à la charge piégée Q_T , marque l'établissement du régime autorégulé. La variation linéaire de Q_g par rapport à la dose dans les "conductifs" se traduit par un courant permanent $I_p = -dQ_g / dt$ constant, d'autant plus élevé que la pente est plus forte.

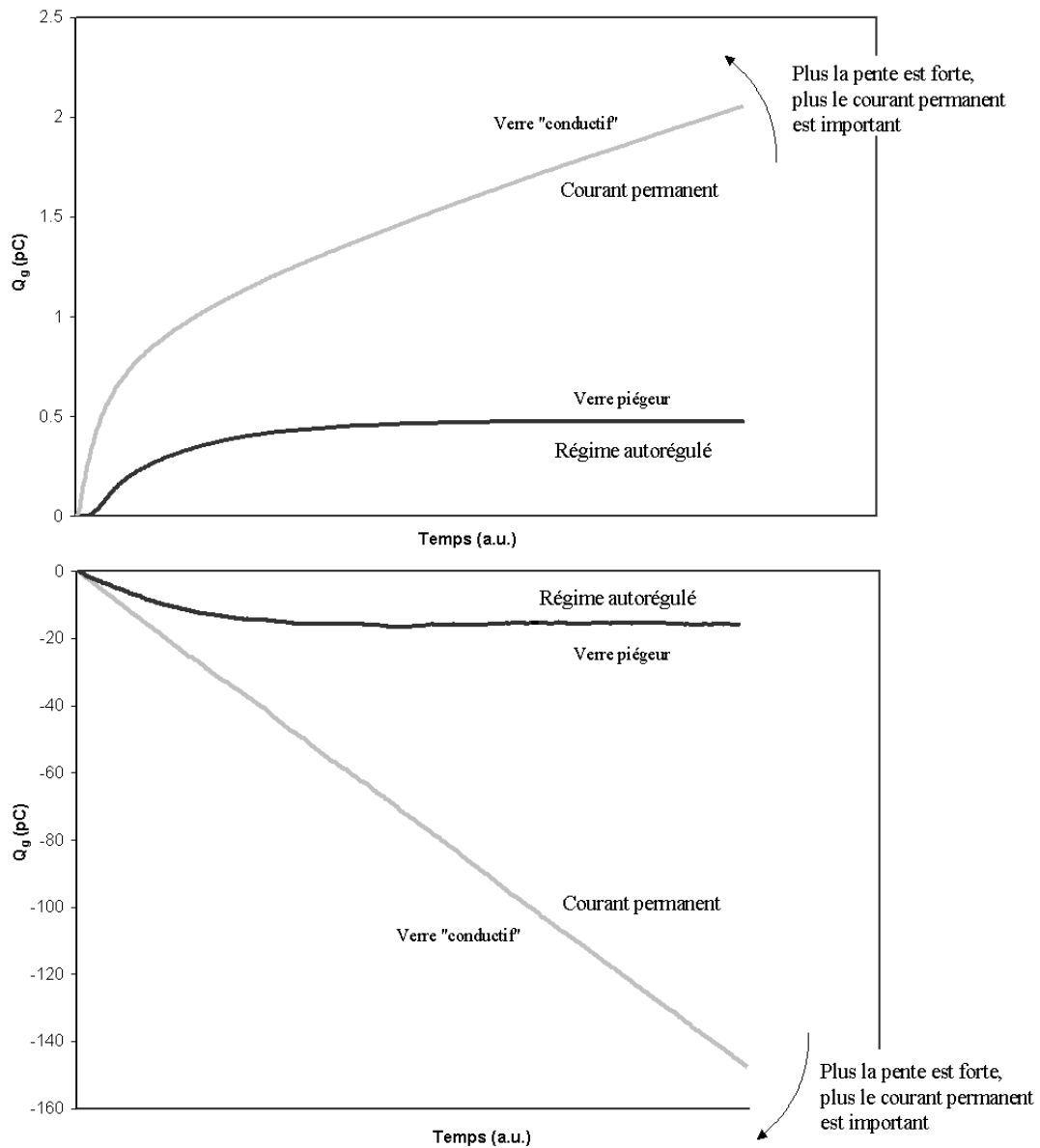


Figure V.23 : Variation de la charge générée Q_g pour les deux classes de matériaux isolants.
à $E_0 = 1100$ eV et $E_0 = 6000$ eV

A intensité de faisceau primaire I_0 constante, le courant permanent I_p est sensiblement proportionnel à la taille de sonde ϕ du faisceau d'électrons (figure V.24) et donc la densité de courant permanent $J_p = I_p / (\pi\phi^2/4)$ est inversement proportionnelle à ϕ .

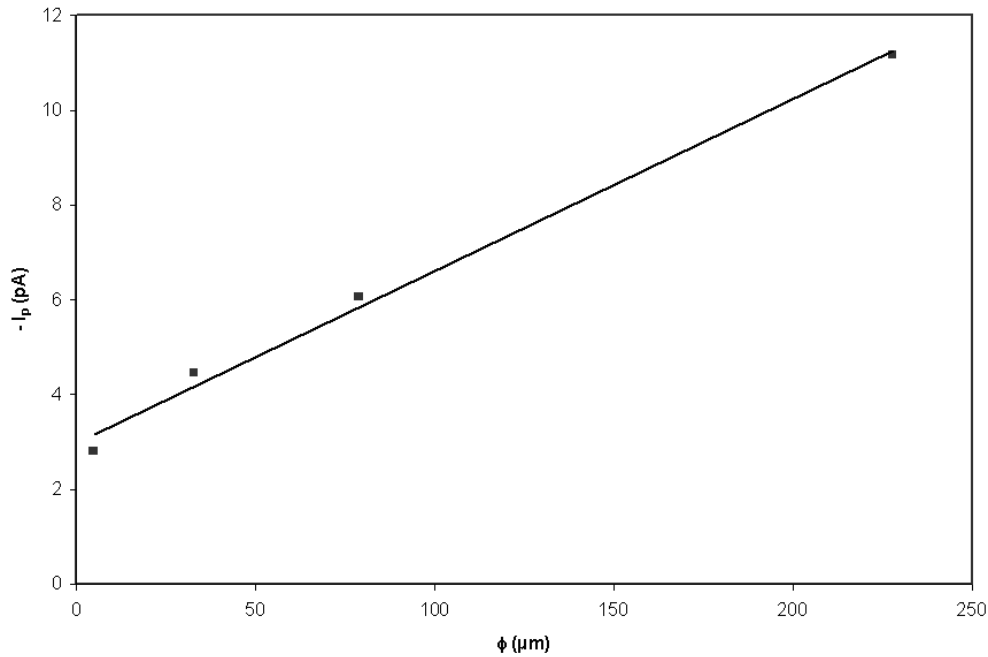


Figure V.24 : Variation du courant permanent en fonction du diamètre de la sonde lors d'une irradiation d'un verre "conductif" à $E_0 = 1100$ eV avec $I_0 = 1000$ pA.

V-3.2 Courant de fuite et courant permanent

Un courant de fuite a été mis en évidence par de nombreux auteurs [75-80] dont les conditions d'irradiation en termes de densité de courant et de dose sont beaucoup plus drastiques que celles employées ici. Ce courant de fuite est l'équivalent du courant permanent I_p observé dans les matériaux "conductifs". Dans le but d'étudier le courant I_p selon que le matériau est en contact avec la masse ou isolé, deux échantillons de verres "piégeurs" recouverts d'une couche de 200 nm d'épaisseur de verre dopé "conductif" ont été irradiés à $E_0 = 1100$ eV avec différentes densités de courant J_0 . A cette énergie, les électrons ne pénètrent pas dans le matériau sous-jacent. Dans le premier échantillon, appelé "masse", la couche conductrice est en contact direct avec la masse du système de mesure (figure V.25.a) tandis que le second, appelé "isolé", est disposé sur un porte-échantillon classique sans contact de la surface avec la masse et un morceau d'alumine est intercalé entre le porte-échantillon et le matériau. Aucune charge ne peut donc être évacuée vers la masse (figure V.25.b).

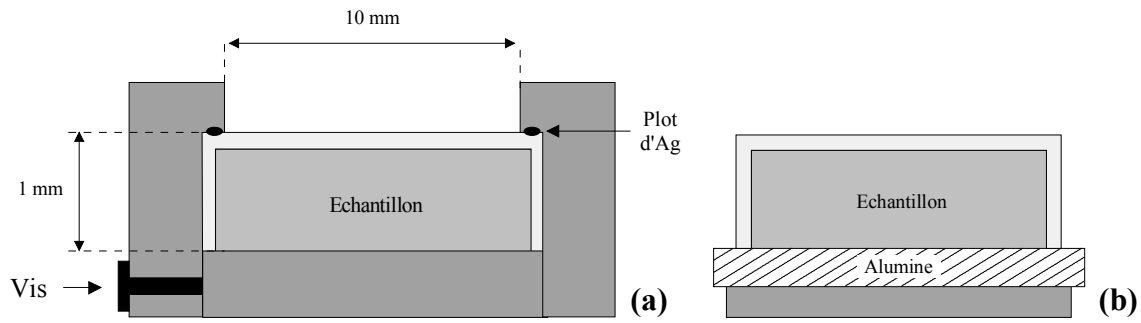


Figure V.25 : Schéma des porte-échantillons utilisés : (a) contact entre la couche et la masse du système de mesure, (b) pas de contact entre la couche et la masse du système de mesure.

La figure V.26 représente la variation du rendement σ en fonction du temps pour ces deux échantillons et, sur la figure V.27, sont représentées les réponses de 2 et 5 tirs successifs espacés de 15 secondes sur l'un et l'autre des échantillons. La figure V.26 fait ressortir la différence des cinétiques de charge : celui relié à la masse se chargeant moins rapidement que celui qui est isolé. On constate également figure V.27 que les charges générées dans l'échantillon à la masse sont totalement évacuées entre les deux tirs car au second tir le rendement σ reprend la valeur initiale du premier. Par contre, le rendement σ de l'échantillon "isolé" repart, tir après tir, à des valeurs de plus en plus faibles d'où l'on conclut qu'entre les tirs espacés de 15 secondes, seule une partie des charges positives a été compensée par le matériau lui-même.

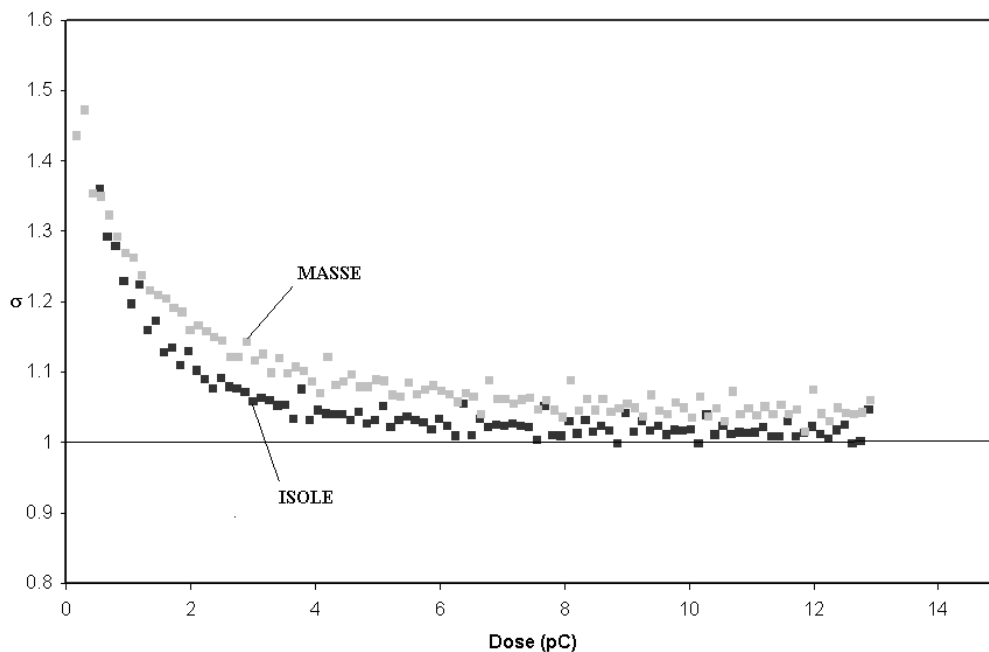


Figure V.26 : Variation de σ en fonction du temps pour les échantillons "masse" et "isolé".
 $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et $J_0 = 6.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$.

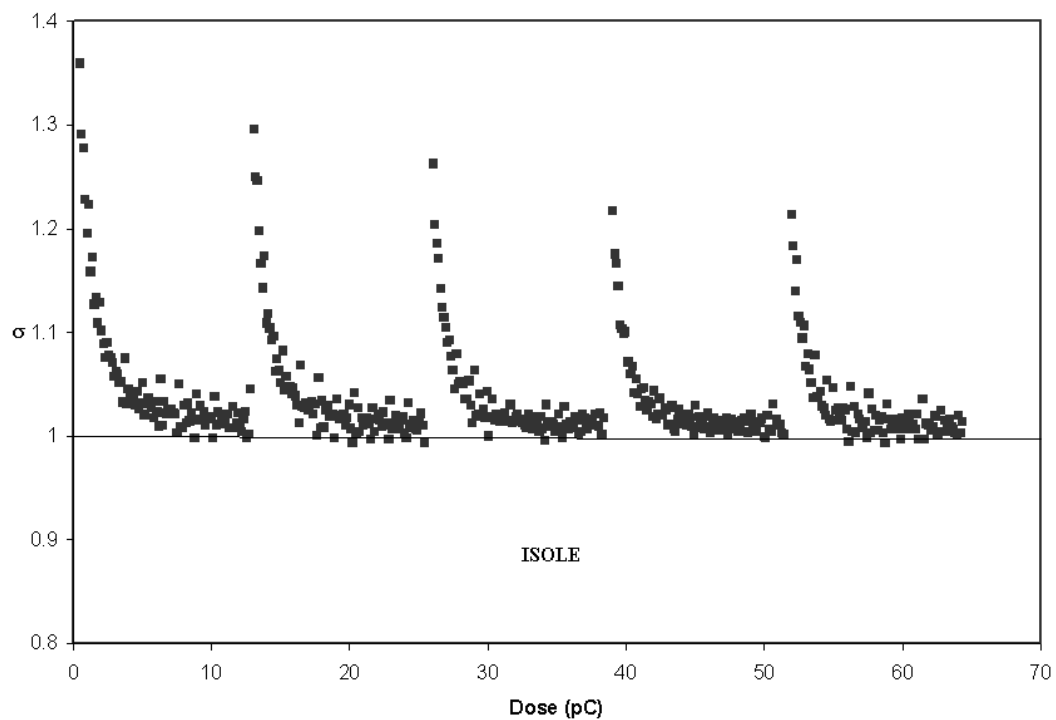
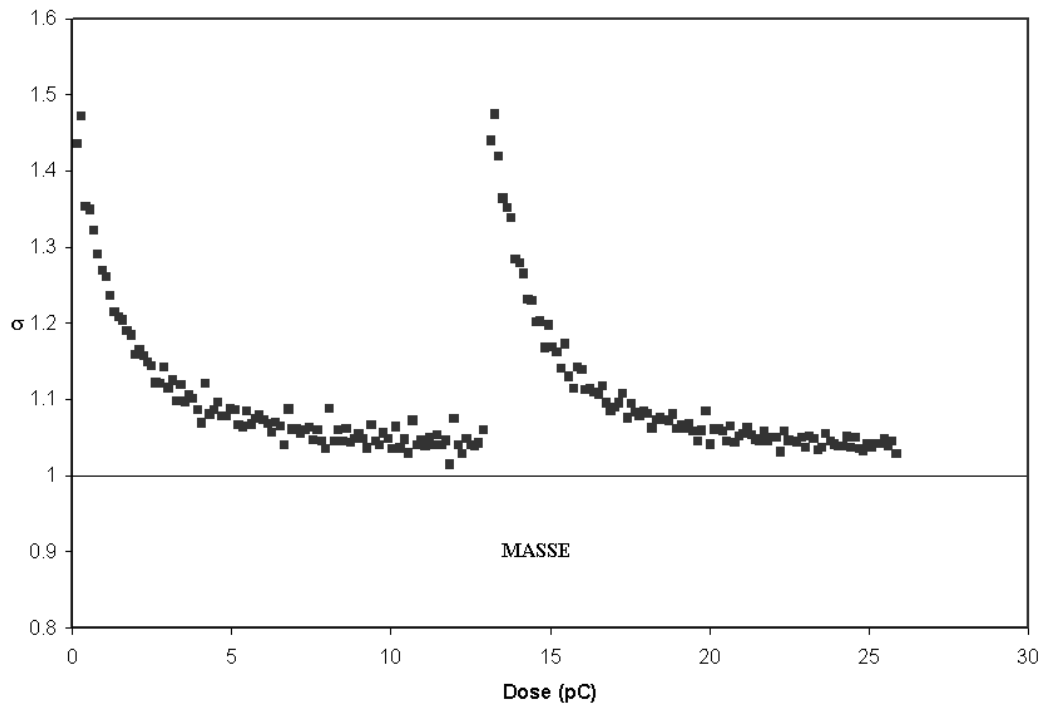


Figure V.27 : Variation de σ en fonction du temps de tirs successifs espacés de 15s. sur "masse" et "isolé". $E_0=1100$ eV et $J_0 = 6.10^{+5}$ pA.cm⁻².

Par la suite et pour des raisons qui seront détaillées au cours paragraphe VI , les échantillons seront étudiés dans les conditions de l'échantillon appelé "masse" (figure V.25.a).

V-3.3 Cinétique de charge des isolants "conductifs"

Les figures V.28 et V.29 donnent, à $E_0 = 1100$ eV, respectivement l'évolution du rapport σ_∞ / σ_0 et les temps caractéristiques de charge τ_J , définis par les relations (V.1) et (V.2), en fonction de la densité de courant primaire J_0 pour le verre "conductif". On constate une variation rapide de σ_∞ / σ_0 jusqu'à des densités de courant de quelques 10^{+5} pA.cm⁻². A plus grande densité de courant, ce rapport décroît très lentement vers la valeur asymptotique $1/\sigma_0 = 0.543$. Ainsi, lorsque J_0 augmente, le rendement σ_∞ de l'état stationnaire décroît et tend vers l'unité. A titre de comparaison, le comportement du verre "piégeur" est également reporté sur la figure V.28. A la différence du verre "conductif", le rendement stationnaire passe de sa valeur initiale σ_0 , en l'absence de charge, à la valeur 1 quelle que soit la densité de courant J_0 . La cinétique de charge des deux types de verre est également révélatrice de leur différence de comportements (figure V.29). La constante de temps de charge τ_J est beaucoup plus grande pour le verre "conductif" que pour le "piégeur". La cinétique de charge est donc beaucoup plus lente. Les mesures de τ_J inférieures à 10^{-3} s. sont très imprécises de sorte qu'en première approximation, on peut admettre que τ_J varie linéairement avec $\log J_0$ et donc que l'on a une loi du type :

$$\tau_J \propto J_0^{-\alpha} \text{ avec } \alpha \simeq 0.9 \quad (\text{V.2})$$

Ce type de comportement a été observé dans tous les verres "conductifs" étudiés, avec des coefficients α spécifiques. Généralement, dans les verres "conductifs" irradiés à 1100 eV, les mesures de τ_J ne sont pas possibles en raison d'une cinétique trop rapide pour des densités de courant $J_0 \gtrsim 10^{+7}$ pA.cm⁻². Cette limite est d'environ 10^{+6} pA.cm⁻² dans les isolants "piégeurs".

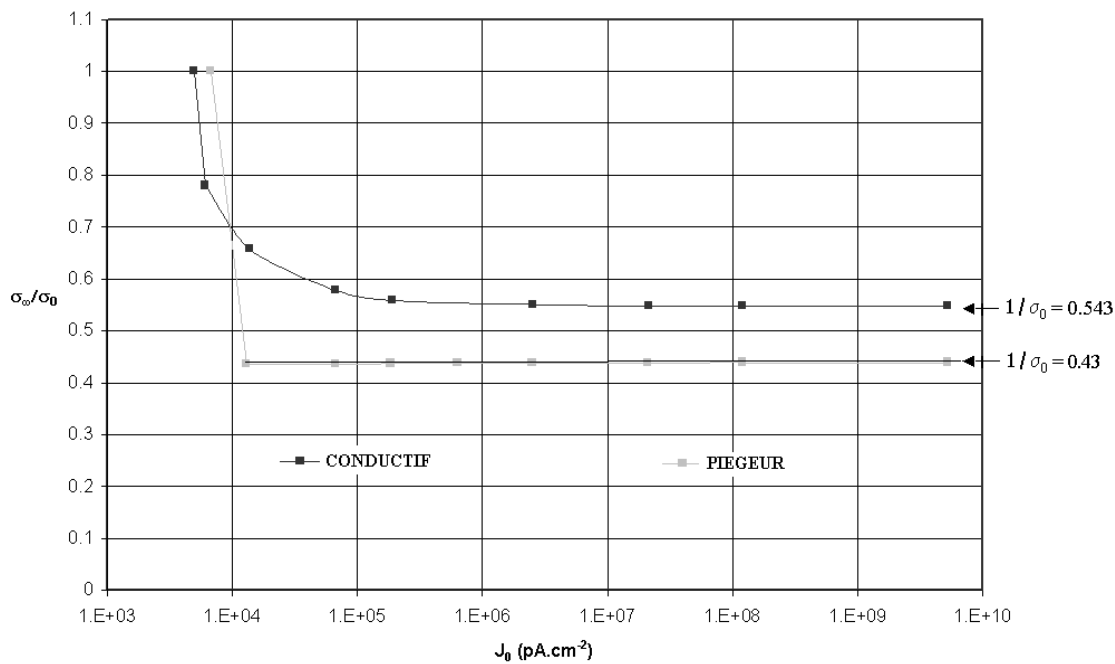


Figure V.28 : Evolution du rapport σ_∞ / σ_0 en fonction de la densité de courant primaire J_0 pour le verre "piégeur" et le verre "conductif" à $E_0 = 1100$ eV.

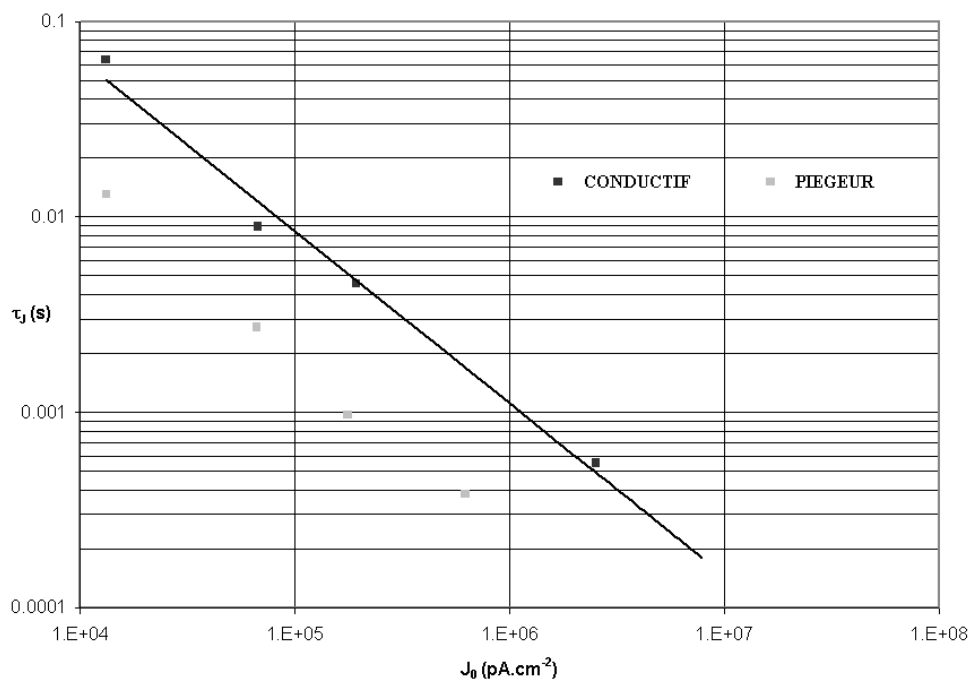


Figure V.29 : Temps caractéristiques de charge τ_J en fonction de la densité de courant primaire J_0 pour le verre "piégeur" et le verre "conductif" à $E_0 = 1100$ eV.

Sur la figure V.30 sont reportées les variations de σ_∞ du verre "conductif" recuit sous vide dans les conditions données au paragraphe IV-2 (440°C / 2 h. et 360°C / 16 h.) à $E_0 = 3000$ eV et $E_0 = 6000$ eV. Sur cette figure, sont également reportées les variations de σ_∞ du verre "conductif" à $E_0 = 6000$ eV recuit à l'air à 300 °C pendant 8 heures dont le rendement intrinsèque vaut $\sigma_0 = 0.75 \pm 0.02$. Pour ce recuit, on a peu de dépendance en J_0 jusqu'à des valeurs de quelques 10^{+5} pA.cm⁻², puis une montée progressive vers la valeur $\sigma_\infty = 1$, atteinte pour $J_0 = 10^{+9}$ pA.cm⁻². A plus forte densité de courant, σ_∞ dépasse l'unité de quelques %.

Le même verre recuit sous vide présente un comportement similaire mais "translaté" à de plus bas rendements de sorte que σ_∞ ne franchit pas la valeur 1. Il faudrait disposer de plus fortes densités de courant pour suivre la progression de σ_∞ au delà de 1. Comme ce n'est pas possible, on a procédé à une expérience à $E_0 = 3000$ eV, énergie pour laquelle le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 est plus proche de l'unité ($\sigma_0 = 0.92 \pm 0.02$). On voit clairement que σ_∞ croît de manière similaire avec J_0 et passe la valeur 1 à une densité de courant $J_0 = 6.10^{+7}$ pA.cm⁻². Ainsi, il semble bien que dans tous les cas, le rendement σ_∞ dépasse la valeur 1 pourvu que la densité de courant soit suffisante. A titre de comparaison, on a reporté figure V.30, l'évolution de σ_{st} pour le verre "piégeur" traité précédemment à deux densités de courant. On a ici confirmation de la valeur $\sigma_{st} = 1.03$ pour tout J_0 supérieur à environ 10^{+4} pA.cm⁻²

L'analyse des temps caractéristiques de charge τ_J (figure V.31) montre à nouveau que le verre "conductif" charge moins rapidement que le verre "piégeur". On note également que, par rapport au cas où $E_0 < E_2$, la cinétique de charge dans les deux matériaux est beaucoup plus lente lorsque $E_0 > E_2$. On a une loi identique à l'expression (V.2) avec $\alpha \approx 0.6$.

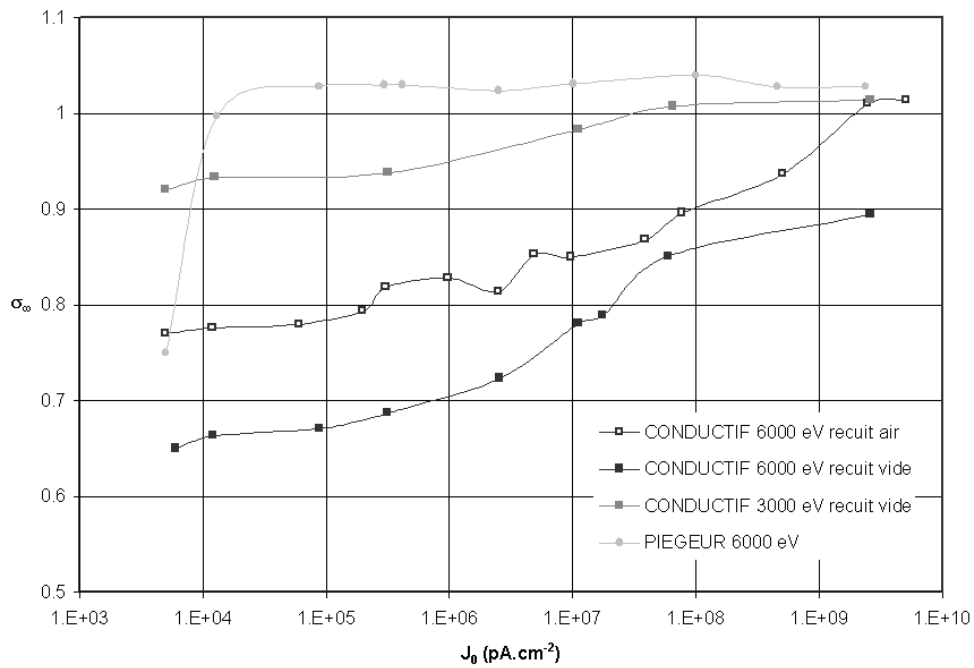


Figure V.30 : Evolution du rendement σ_{∞} en fonction de la densité de courant primaire J_0 pour le verre "piéneur" et le verre "conductif" à différentes énergies supérieure à E_2 .

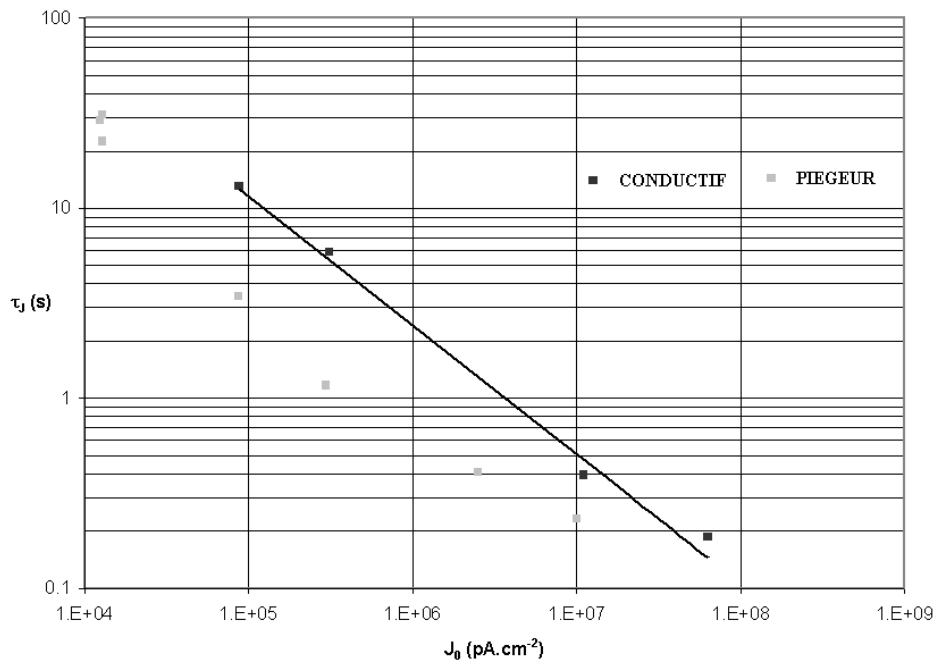


Figure V.31 : Temps caractéristiques de charges τ_J en fonction de la densité de courant primaire J_0 pour le verre "piéneur" et le verre "conductif" à $E_0 = 6000$ eV.

V-4 Discussion sur les régimes de charge des isolants "piégeurs" et "conductifs"

V-4.1 Régime autorégulé des isolants "piégeurs"

Pour $E_m < E_0 < E_C$, le régime autorégulé est atteint pour des densités de charges piégées faibles entraînant de faibles valeurs du potentiel de surface V_S . Plus le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 s'écarte de l'unité, en plus ou en moins, plus grande est la quantité de charges piégées nécessaire pour réaliser le régime autorégulé. Ainsi, la charge piégée positive devient de plus en plus grande lorsqu'on passe de E_2 à E_m et la charge piégée négative devient également de plus en plus grande lorsque l'énergie passe de E_2 à E_C .

L'obtention d'un régime autorégulé est mentionnée dans la littérature [19,85-89]. Pour $E_m < E_0 < E_2$, il est attribué au retour d'électrons secondaires sur la surface chargée positivement. Cette explication ne tient pas pour les expériences présentées puisqu'un champ extracteur d'électrons est maintenu en avant de l'échantillon. Il faut donc interpréter le régime autorégulé par l'action d'un champ interne qui bloque une partie des électrons en situation d'émergence. Bien entendu, en l'absence de champ extracteur, l'action du champ retardateur dû aux charges piégées peut à la fois empêcher les électrons de sortir et attirer des électrons secondaires déjà sortis.

Au-delà de E_2 , l'interprétation d'un régime autorégulé d'un matériau "piégeur", qui ne présente pas de courant de fuite, est habituellement attribué au ralentissement du faisceau d'électrons dont l'énergie passerait de E_0 à $E_2 = E_0 + eV_S$, valeur pour laquelle $\sigma = 1$. Cette explication ne tient pas. Par exemple, pour le verre "piégeur" présenté figure V.11, $E_0 = 6000$ eV et $eV_S = -250$ eV. On a donc $E_0 + eV_S = 5750$ eV $\neq E_2$ car l'énergie du crossover E_2 du verre "piégeur" est d'environ 2500 eV. En fait, l'expérience montre que l'on a toujours $e|V_S| < E_0 - E_2$ même lorsqu'on dépasse l'énergie E_C .

A très haute énergie ($E_0 \approx 30$ keV, par exemple), les variations de σ avec la dose présentent un comportement singulier (figure V.12) qui pose deux questions :

- Pourquoi une rupture de pente aussi forte après une modeste injection de quelques pC qui n'entraîne qu'un potentiel de surface très peu négatif ?

- Pourquoi, après cette rupture, l'émission électronique secondaire semble-t-elle quasiment bloquée au point de n'évoluer que très lentement vers une valeur très inférieure à l'unité ?

L'interprétation proposée est la suivante (figure V.32).

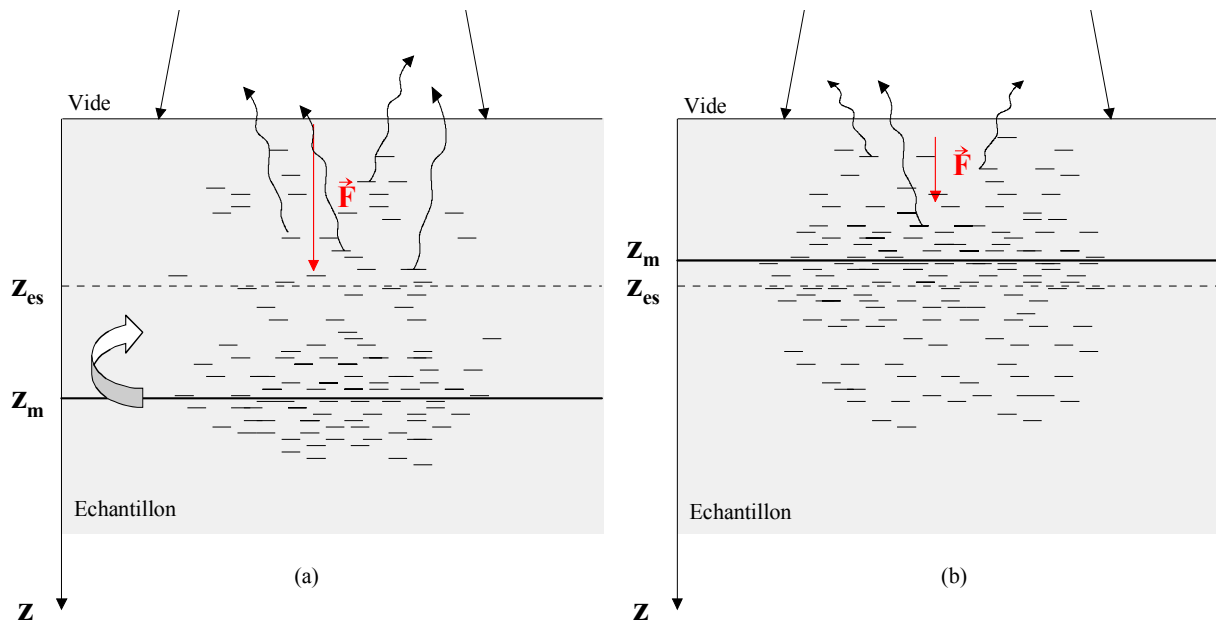


Figure V.32 : Représentation schématique de l'injection de charge de très haute énergie ($E_0 \approx 30$ keV). (a) $z_m > z_{es}$, (b) $z_m < z_{es}$

Soit $V_m(z_m)$ le centroïde du potentiel dû à l'excès de charges négatives situé à la profondeur z_m et z_{es} , la profondeur d'échappement maximale des électrons secondaires. Le champ qui va favoriser l'extraction des électrons se situe entre la surface et la profondeur z_m . Tant que les charges négatives en excès s'accumulent à une profondeur $z > z_{es}$, tous les électrons secondaires créés sur la profondeur z_m seront soumis à un champ extracteur. Mais seuls ceux situés entre la surface et la profondeur z_{es} verront leur probabilité de sortie augmentée sous l'action du champ, d'où une rapide croissance du rendement σ avec la dose. Mais, à mesure que la dose augmente, les électrons ayant subi un fort ralentissement seront arrêtés en avant de z_m de sorte que z_m remontera vers la surface. Lorsque z_m devient inférieure à z_{es} , une partie seulement des électrons secondaires, ceux créés entre la surface et z_m , subiront le champ extracteur, d'où une émission électronique secondaire qui a tendance à ne plus progresser à mesure que z_m diminue. Comme dans le même temps, le potentiel de surface devient très négatif, le faisceau se défocalise et le rendement finit par pratiquement se stabiliser. A ce stade, on observe l'effet miroir.

Quel que soit le domaine d'énergie considéré, nos expériences montrent donc que l'effet dominant se passe à l'intérieur de la cible. Ainsi, si l'on poursuit l'irradiation une fois le régime autorégulé atteint, lorsque $E_0 < E_C$, des électrons continuent d'être implantés et des charges positives d'être générées, en quantités égales, de sorte que le bilan net de charge reste inchangé. Mais un mécanisme de régulation interne par recombinaison électrons-trous va résorber une partie des charges produites et ce n'est que lorsque le taux de recombinaison devient égal au taux de création des charges que l'état stationnaire autorégulé est véritablement établi. A faible flux d'électrons, l'équilibre entre création et recombinaison peut toujours se réaliser. Par contre, à haut flux, le déséquilibre entre les deux mécanismes va conduire à des effets de densité de courant.

V-4.2 Les effets de la densité de courant

Qu'ils soient "piégeurs" ou "conductifs", tous les isolants présentent des comportements sensibles à la densité de courant. C'est un fait qui n'a pas, jusqu'à présent, été mentionné dans la littérature.

A faible flux électronique, le régime autorégulé se construit électron par électron, le rythme des recombinaisons compensant celui des créations. Lorsque le flux électronique devient élevé, deux effets sont à prendre en compte :

- d'une part, les interactions entre les électrons primaires et les électrons secondaires créés dans le matériau ; interactions qui croissent comme le carré du flux d'électrons,
- d'autre part, un fort accroissement du taux de création des charges dont la compensation par recombinaisons peut ne plus être assurée dans les limites compatibles avec la tenue diélectrique du matériau. Il en résulte une déstabilisation de charges qui peut conduire à l'endommagement du matériau.

C'est en prenant en compte ces deux effets que l'on interprète la réponse des matériaux en fonction de la densité de courant.

V-4.2.a Effets de la densité de courant dans les isolants "piégeurs"

A l'énergie de 1100 eV, il a été observé (figure V.14) que le rendement intrinsèque σ_0 du saphir diminuait à mesure que la densité de courant augmentait, alors que le matériau n'était pas encore chargé. Il y a donc un blocage de l'émission électronique secondaire intrinsèque qui est attribué à une diffusion des électrons secondaires par les électrons primaires. En effet, à 1100 eV, la profondeur de pénétration R des électrons primaires est faible ($R \approx 22$ nm) et le rendement intrinsèque σ_0 est maximal. On a donc une profondeur d'échappement $z_{es} \approx R$. Il en résulte que la diffusion par les électrons primaires affecte tous les électrons secondaires produits sur la profondeur R et susceptibles de s'échapper. Cette diffusion est particulièrement efficace en fin de pénétration du fait de l'augmentation de la section efficace lorsque l'énergie des électrons diminue. La diffusion favorise l'accumulation des électrons dans le matériau en "repoussant" une partie des électrons secondaires en situation de s'échapper. Ceci a pour effet de diminuer d'autant le rendement σ depuis sa valeur intrinsèque σ_0 . Mais le passage de σ à une valeur inférieure à 1 s'accompagne de la formation d'une couche de charges négatives qui va favoriser l'extraction des électrons, d'où une remontée du rendement σ vers la valeur 1 lorsque cette couche est suffisamment dense. On a alors un régime autorégulé caractérisé par une charge piégée globalement négative et non plus positive comme c'était le cas à faible densité de courant.

Lorsque l'énergie des électrons primaires E_0 est supérieure à la valeur E_m pour laquelle le rendement σ_0 est maximal, la profondeur de pénétration des électrons R devient supérieure à z_{es} . A mesure que l'énergie augmente, une fraction de moins en moins grande d'électrons secondaires est donc produite sur la profondeur d'échappement. De moins en moins d'électrons secondaires sont diffusés par les électrons primaires, d'autant que l'énergie élevée des primaires sur la profondeur z_{es} rend la section efficace faible. L'effet de la diffusion par les primaires n'est donc important qu'aux basses énergies telles que $R \lesssim z_{es}$. A plus haute énergie, cet effet sera négligé comme le montre les expériences sur le verre "piégeur". A l'énergie de 6000 eV (figure I.5), la profondeur de pénétration est de 820 nm dans le verre alors que $z_{es} \approx 30$ nm (dans la silice σ_0 est maximal à $E_0 \approx 900$ eV et $R \approx 30$ nm). On ne perçoit pas d'effet de densité de courant sur le rendement intrinsèque σ_0 de ce matériau qui reste égal à 0.75. La diffusion par les primaires est bien devenue négligeable. C'est donc un autre effet de densité de courant qui est à l'origine du régime stationnaire observé $\sigma_{st} = 1.03$.

On remarque tout d'abord (figure V.18) que, pour une même dose injectée, le rendement σ monte d'autant plus rapidement que J_0 est élevée. Par exemple, après une injection de 150 pC, $\sigma = 0.83$ pour $J_0 = 3.10^{+5}$ pA.cm⁻² et $\sigma = 0.94$ pour $J_0 = 10^{+7}$ pA.cm⁻². Ainsi, l'émission électronique paraît stimulée par la densité de courant, contrairement à ce qui a été observé à $E_0 = 1100$ eV où l'effet est inverse. Il en résulte que la charge nette piégée négative qui apparaît en début d'irradiation se réduit à mesure que la densité de courant J_0 augmente (figure V.19).

Pour comprendre cette situation, imaginons que l'on injecte une dose donnée dans un temps très long. Les recombinaisons vont résorber toutes les charges minoritaires (les charges positives en l'occurrence) ne laissant en place que la charge nette négative. Maintenant, la même dose est injectée dans un temps très court. Le taux de création va largement supplanter le taux de recombinaison, ce qui laisse en place une grande quantité de charges négatives en profondeur. Entre les deux distributions de charges, apparaît un champ électrique intense qui peut entraîner le dépiégeage brutal des électrons accumulés en profondeur, par effet du type Poole-Frenkel (voir § II-3.2). Les électrons dépiégés sont alors drainés vers la surface où ils peuvent contribuer au renforcement de l'émission secondaire. Ainsi, le rendement σ augmentera d'autant plus vite avec la charge injectée que la densité de courant sera plus forte. Il n'est donc pas étonnant dans ces conditions que le rendement devienne supérieur à l'unité. Ce qui l'est davantage, c'est que ce rendement s'établisse d'une manière stationnaire à une valeur de 1.03 dans l'expérience présentée. Le fait que $\sigma_{st} > 1$ dans l'état stationnaire implique une production majoritaire de charges positives dont la quantité croît proportionnellement avec la dose injectée. Si ces charges positives restaient piégées en surface, elles produiraient un potentiel géant aux conséquences catastrophiques. Comme il n'en est rien, force est d'admettre qu'un courant dissipe les charges positives au cœur du matériau, à mesure qu'elles sont créées. Une fois encore, on peut faire appel à l'effet Poole-Frenkel pour expliquer ce courant. L'accumulation de charges positives dans l'état stationnaire crée un champ interne qui peut être suffisant pour ioniser des atomes. Les électrons ainsi produits vont neutraliser les charges positives piégées, laissant derrière eux des trous plus ou moins mobiles. Selon ce mécanisme, c'est ce courant de trous qui permettrait la relaxation des charges positives piégées en surface. La conséquence de ce courant est que le matériau se remplit littéralement de charges positives, modifiant l'ensemble de ses propriétés physiques. On parle alors de vieillessement du matériau. Sous irradiation d'électrons, un régime de vieillissement des isolants apparaîtra chaque fois qu'un état stationnaire sera caractérisé par un rendement

$\sigma_{st} \neq 1$. Tous les matériaux de type "piégeurs" étudiés jusqu'à présent (céramiques, verres, polymères) ont donné des régimes de vieillissement caractérisé par $\sigma_{st} > 1$. Cependant, on ne peut pas exclure que le régime de vieillissement caractérisé par une charge négative avec $\sigma_{st} < 1$ interviennent dans certains matériaux.

Lorsque l'énergie d'irradiation devient très élevée ($E_0 = 30$ keV dans l'expérience présentée figure V.20), le schéma précédent décrivant les effets de densités de courant reste valable. Mais les conséquences de l'accumulation de charges sont encore plus violentes du fait de l'enfoncement à plusieurs microns des électrons primaires. Les densités de charges accumulées sont si importantes qu'elles créent des champs proches du champ de rupture diélectrique du matériau d'où l'effet catastrophique produit lors du dépiégeage (figure V.21). On parle alors de régime de dégradation irréversible. Le régime de dégradation a été observé dans de nombreux isolants, mais il n'est pas maîtrisé ; on sait le reproduire mais on ne se sait pas encore définir a priori les conditions dans lesquelles il se produit.

V-4.2.b Effets de la densité de courant dans les isolants "conductifs"

L'interprétation des évolutions de σ avec la dose et la densité de courant fait appel aux propriétés de conduction des matériaux. On suppose que les verres contiennent une densité n_e d'électrons de conduction de mobilité μ_e . Par ailleurs, pour simplifier l'analyse, les trous seront supposés avoir une mobilité quasi nulle.

A faible densité de courant J_0 , lorsque $E_0 < E_2$, le rendement $\sigma_0 > 1$ et le matériau est porteur d'une charge nette positive de trous. Le fait que cette charge disparaisse dans le temps implique que des électrons de conduction viennent la neutraliser. Lorsque la densité de courant augmente, la densité surfacique de charges positives créées par unité de temps augmente. Il en résulte une diminution de σ (figure V.22.a) et une augmentation du flux d'écoulement du fait de l'accroissement du champ interne. Le système évolue vers un état stationnaire marqué par un rendement $\sigma_\infty(J_0)$ d'autant plus proche de l'unité que J_0 est grand. Le passage σ_∞ en dessous de l'unité n'a jamais été observé sur les verres. Par contre, pour la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium YSZ, qui possède, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, une densité de charges mobiles bien inférieure à celle du verre

"conductif", l'évolution du rendement σ aux très fortes densités de courant $J_0 \approx 10^{+9} \text{ pA.cm}^{-2}$ présente un minimum de rendement inférieur à 1, comme un isolant "piégeur" (figure V.33).

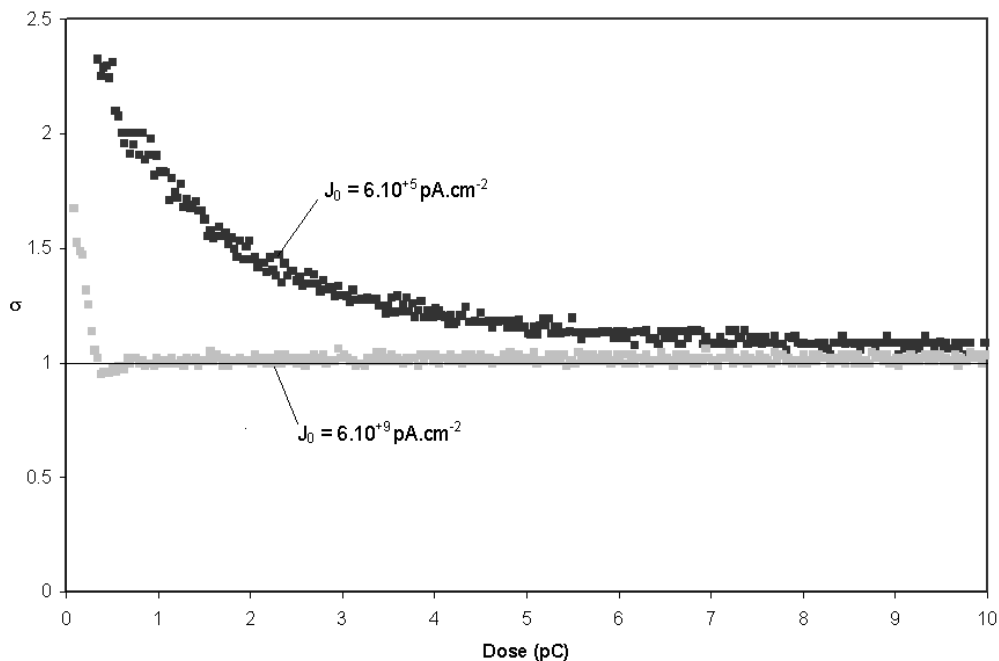


Figure V.33 : Variation du rendement σ en fonction de la dose à $E_0 = 1100 \text{ eV}$ avec $J_0 = 6.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$ et $J_0 = 6.10^{+9} \text{ pA.cm}^{-2}$ dans le cas de zircone yttrée YSZ.

A une énergie $E_0 > E_2$, pour laquelle la charge nette accumulée est négative à faible densité de courant, l'augmentation de J_0 fait monter σ vers l'unité. L'augmentation de charges négatives dues au flux incident est compensée par une émission électronique secondaire et un flux d'écoulement plus intenses. L'évolution vers un état stationnaire est marquée par un rendement $\sigma_\infty(J_0)$ qui croît avec J_0 , jusqu'à dépasser la valeur 1 de quelques % (figure V.30).

Aux faibles densités de courant, l'écoulement des électrons injectés est très intense lors de l'irradiation si bien que l'état stationnaire est caractérisé par un rendement $\sigma_\infty < 1$. Lorsque J_0 augmente et atteint une certaine valeur critique J_0^C pour laquelle $\sigma_\infty = 1$ ($J_0^C \approx 5.10^{+7} \text{ pA.cm}^{-2}$ pour le verre "conductif" irradié à $E_0 = 3000 \text{ eV}$), la régulation se fait uniquement par émission électronique secondaire, l'écoulement s'annule alors. Lorsque J_0 passe cette valeur critique de densité de courant J_0^C , l'émission électronique secondaire s'intensifie au point de passer au dessus de l'unité. L'écoulement s'inverse alors et ce sont les électrons du matériau qui viennent compenser les charges positives créées, mais leur densité trop faible fait que les charges positives en surface ne peuvent être entièrement compensées durant le tir. La conséquence d'un tel processus est l'appauvrissement du réservoir de charges mobiles du matériau.

V-5 Considérations générales

Dans un isolant "conductif", les charges négatives comme les positives ne sont pas piégées de manière stable à la température ambiante. Mais de plus, pourvu que l'on attende suffisamment longtemps, ces charges sont totalement éliminées, ne laissant aucun résidu de charges piégées de manière stable. Le matériau retrouve son rendement intrinsèque originel. Cette constatation conduit à conclure qu'un isolant "conductif" ne contient pas de sites de piégeage stables.

Supposons que lors de son élaboration, un isolant neutre dans sa globalité ait sécrété une densité N_s de sites de piégeage stables et une densité N_e d'électrons de conduction mobiles. Ces électrons mobiles viendront occuper les sites de piégeage stables. Si $N_e < N_s$, tous les électrons mobiles seront piégés et il restera une densité $n_s = N_s - N_e$ de sites de piégeage inoccupés. Sous irradiation électronique, le matériau apparaîtra comme "piégeur". Si $N_e > N_s$, tous les sites de piégeage seront occupés et il restera une densité $n_e = N_e - N_s$ d'électrons mobiles. L'isolant prendra un caractère "conductif" car les électrons injectés ne trouveront plus de sites de piégeage libres.

Le dopage peut donc permettre de passer d'un isolant "piégeur" à un "conductif", comme le montre la figure V.34, dans le cas d'une silice pure et d'une silice dopée à 5 % at. de phosphore irradiée avec des électrons de $E_0 = 600$ eV et $J_0 = 5 \cdot 10^{+5}$ pA.cm⁻². La silice pure présente le comportement typique d'un isolant "piégeur" ($N_e < N_s$) irradié à forte densité de courant : régime autorégulé par une charge négative. La silice dopée présente quant à elle, une évolution du rendement σ typique des isolants "conductifs" ($N_e > N_s$). En effet, le phosphore ayant une valence 5, il possède un électron de plus que le silicium. Ces électrons libres vont donc permettre de compenser la charge positive générée lors de l'irradiation, et on observe une relaxation de charges entre deux tirs.

Dans les faits, tous les isolants de résistivités $\rho \gtrsim 10^{+14}$ Ω .cm présentent un caractère "piégeur" et tous ceux de résistivités $\rho \lesssim 10^{+12}$ Ω .cm, un caractère "conductif".

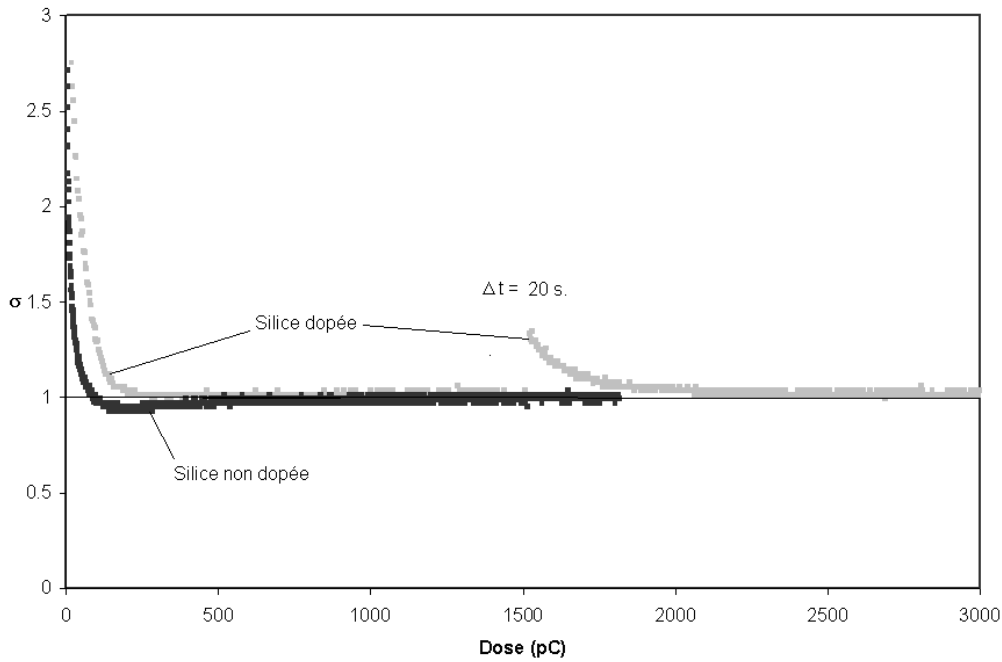


Figure V.34 : Variation du rendement σ en fonction de la dose à $E_0 = 600 \text{ eV}$ et $J_0 = 5.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$ dans le cas de deux silices : l'une non dopée présentant un caractère "piégeur" et l'autre dopée à 5 % at. de phosphore présentant un caractère "conductif".

Les régimes de charges des isolants "conductifs" peuvent être interprétés en fonction des propriétés de conduction de ces matériaux.

Lorsque $E_0 < E_2$, on a $\sigma > 1$ et les charges majoritaires sont positives. Pour simplifier la description, on supposera que ces charges positives (trous piégés) ont une mobilité nulle. Les électrons implantés viendront neutraliser une partie des charges positives et le résidu de ces charges sera neutralisé par les électrons du matériau. Autrement dit, la relaxation des charges positives est caractéristique de la densité n_e de charges mobiles du matériau. Plus cette densité sera grande et plus rapide sera le temps de relaxation. Ainsi, le verre "conductif" contient une densité n_e de charges mobiles bien supérieure à celle de la zircone yttrée. Alors qu'un temps de 30 secondes suffit à neutraliser les charges positives dans le verre "conductif" (figure V.5), il faut attendre près d'une heure dans la zircone yttrée (figure V.35).

A une énergie d'implantation $E_0 > E_2$, pour laquelle $\sigma < 1$, les électrons injectés sont majoritaires. Ils vont neutraliser les charges positives générées par l'émission électronique secondaire et le résiduel que représente la charge nette, va s'écouler dans le solide. La variation de σ en fonction de la dose, à faible J_0 , est caractéristique de la mobilité μ_e des électrons. Plus celle-ci sera grande et plus rapide sera l'établissement du régime stationnaire d'écoulement τ_J .

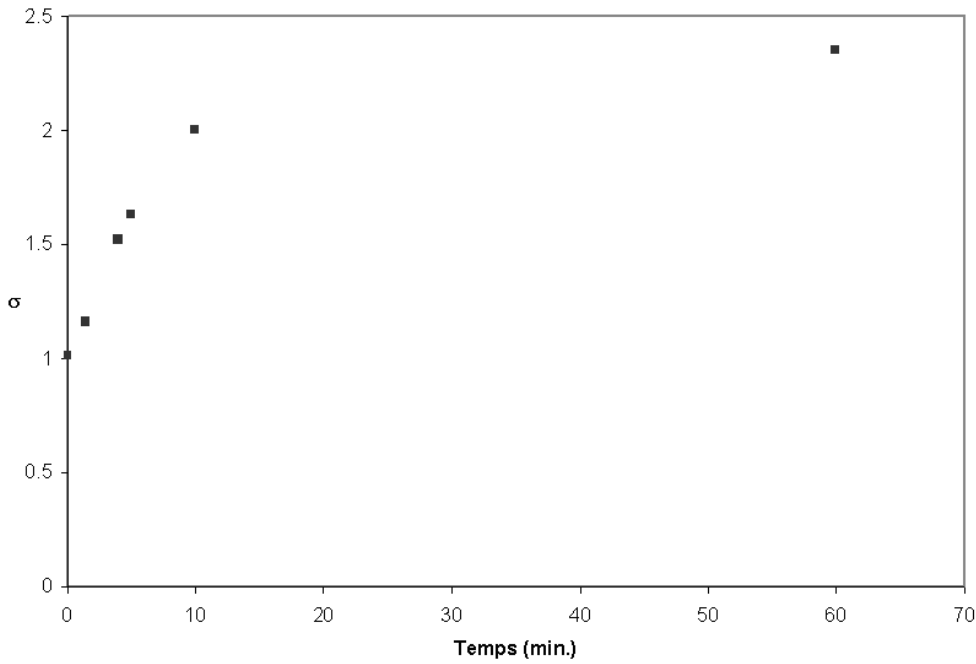


Figure V.35 : Variation du rendement σ en fonction du temps après différents temps de pauses sur la zircone yttrée à $E_0 = 1100$ eV. A $t = 0$, le régime stationnaire $\sigma_\infty = 1.01$ est atteint ($J_0 = 3.10^{+5}$ pA.cm⁻²). Chaque point de cette courbe correspond à une mesure de σ dans les conditions de mesures de σ_0 c'est-à-dire : $J_0 = 5.10^{+3}$ pA.cm⁻² et $Q_0 = 0.1$ pC.

Ainsi, il apparaît qu'un isolant "conductif" présente un rendement d'émission électronique secondaire caractéristique des propriétés de conduction du matériau, à savoir la mobilité μ_e et la densité n_e des électrons de conduction.

Bien entendu, la température va jouer un grand rôle sur le caractère "piégeur" ou "conductif" d'un isolant. Une augmentation de température peut générer une densité d'électrons de conduction suffisante pour annihiler complètement les sites "piégeurs", faisant passer l'isolant du caractère "piégeur" au caractère "conductif". Inversement, un abaissement de la température dans un isolant "conductif" pourra vider la bande de conduction et créer de nouveaux sites de piégeage qui le transformeront en isolant "piégeur".

VI APPLICATIONS

VI-1 Les espaceurs dans les écrans plats à effet de champ

Chaque année, les écrans plats prennent une part de plus en plus importante du marché de la visualisation. Leurs avantages majeurs par rapport au tube cathodique (ou CRT) sont d'une part la portabilité, d'autre part le faible encombrement. Des petits écrans de contrôle des caméscopes jusqu'aux télévisions, en passant par les écrans des ordinateurs portables, les afficheurs des assistants personnels ou les téléphones portables, les écrans plats sont d'ores et déjà omniprésents autour de nous. Différentes technologies sont mises en œuvre : les écrans à cristaux liquides (ou LCD, Liquid Crystal Displays), les écrans à plasma (ou PDP, Plasma Discharge Panels), les écrans électroluminescents (ou ELD, Electro-Luminescent Displays) et les écrans à effet de champ (ou FED, Field Emission Displays).

Cette dernière technologie utilise des émetteurs d'électrons constitués de pointes métalliques. Elle tire parti de l'amplification du champ électrique produit par effet de pointe. La possibilité d'utiliser ces micropointes comme sources d'électrons a été montrée par Spindt dès 1968 [90], mais c'est une équipe du CEA-LETI qui a présenté en 1986 [91] le premier démonstrateur d'écran à effet de champ.

L'écran est constitué de deux parties, la cathode et l'anode, qui sont scellées et mises sous vide (figure VI.1). La cathode comporte des millions de micropointes métalliques (soit des milliers par pixels), placées dans des trous d'environ 1 μm de diamètre. Lorsque la grille, placée à proximité des pointes, est portée à un potentiel de quelques dizaines de volts par rapport au conducteur cathodique, le champ électrique est amplifié au sommet de ces pointes, ce qui provoque l'émission d'électrons par effet de champ. Grâce à l'application d'un champ électrique supplémentaire entre la cathode et l'anode, les électrons extraits sont attirés vers l'anode. Celle-ci est recouverte de grains de luminophores cathodoluminescents, qui émettent de la lumière sous l'effet du bombardement électronique. Une image peut ainsi être visualisée par l'utilisateur placé en face de l'anode [92].

VI-1.1 Problématique liée à l'utilisation des espaceurs dans les FED

La cathode et l'anode sont scellées sous vide et des espaceurs, insérés entre ces deux plaques, ont comme fonction première de tenir la pression atmosphérique et donc d'éviter à l'écran d'imploser. En cours de fonctionnement, la présence des espaceurs, qui sont en général des croix, des murs ou des cylindres, altère l'uniformité du champ électrique dans le gap. Ces altérations dévient la trajectoire des électrons ce qui se traduit par des modifications locales de l'image (mélange de couleurs) au voisinage des espaceurs (figure VI.2).

Ces perturbations de l'image induites par les espaceurs sont la plus grosse difficulté dans la mise en œuvre de la technique. L'œil humain est sensible, en ce qui concerne les petits défauts locaux, à des variations relatives de brillance de l'ordre du % en conséquence de quoi la moindre altération induite par les espaceurs est visible, ce qui est rebutant pour la technologie FED comme le montre la figure VI.2.b.

VI-1.2 Charge des espaceurs

VI-1.2.a Capacité de rétention de charges des espaceurs isolants

Le développement de la technologie FED s'est d'abord porté sur le produit monochrome (ou noir et blanc). Dans ce produit, la déviation des électrons par la charge de l'espaceur n'induit pas de mélange de couleurs (luminophore identique en pleine couche) mais simplement des trous de brillance quasiment invisibles autour de ceux-ci. Les espaceurs utilisés sont des cylindres de 100 μm de diamètre constitués d'un verre dont la résistivité est d'environ $10^{+18} \Omega\cdot\text{cm}$. Ils sont obtenus par étirement d'une préforme cylindrique, méthode semblable à celle utilisée pour la fabrication des fibres optiques.

Pour comprendre la charge prise par l'espaceur en cours de fonctionnement, des mesures d'émission électronique secondaire ont été effectuées.

La géométrie des espaceurs impose de travailler à une densité de courant élevée ($I_0 = 10 \text{ pA}$ sur $\phi = 5 \mu\text{m}$ soit $J_0 = 5.10^{+7} \text{ pA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ce qui ne permet pas de mesurer avec précision le rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 . Le tableau VII.1 présente donc des valeurs approximatives de σ_0 .

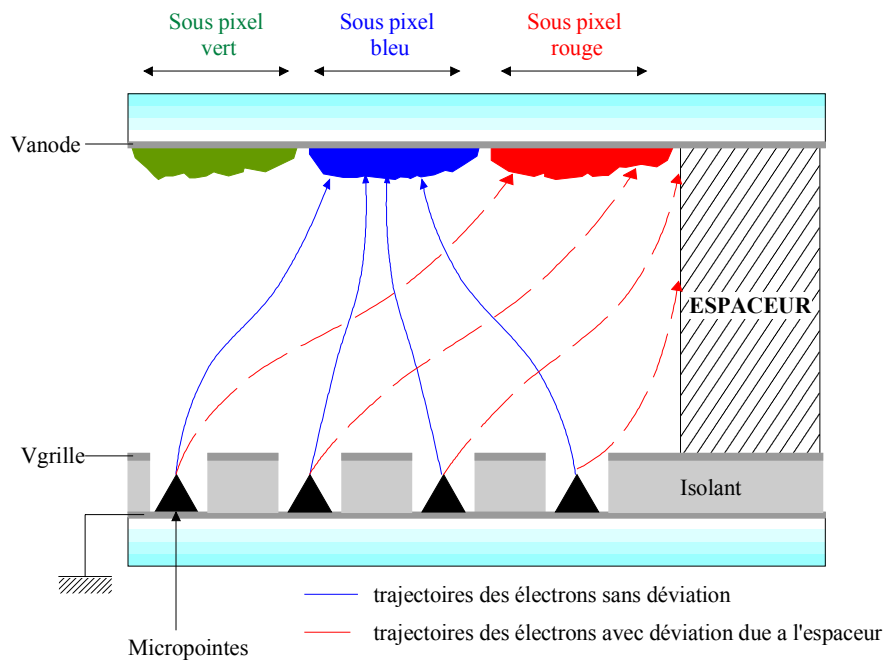


Figure VI.1 : Représentation schématique d'un FED.

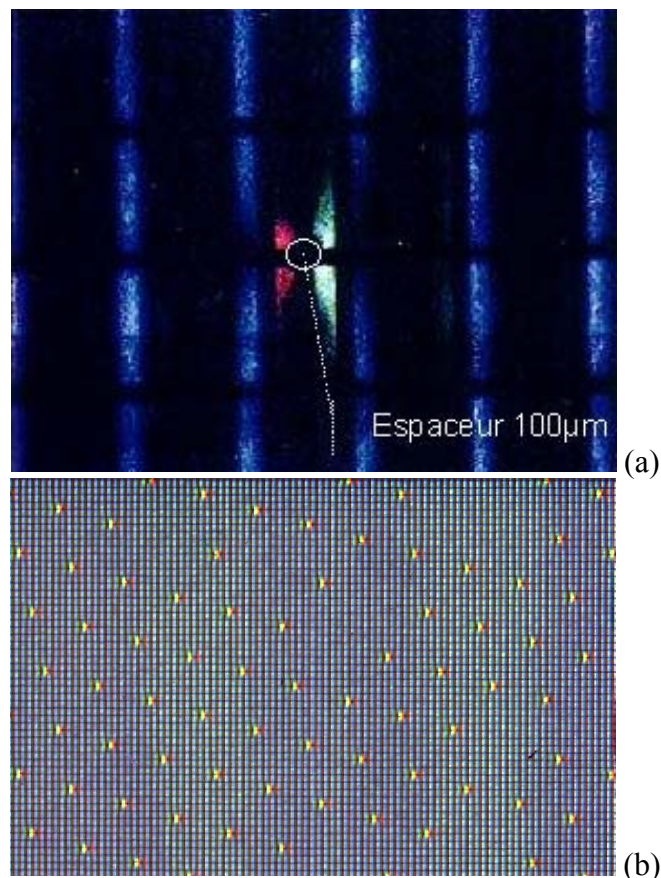


Figure VI.2 : (a) Exemple de déviation des électrons au voisinage d'un espaceur cylindrique attractif. Les électrons émis par les sous-pixels bleus sont attirés par l'espaceur et allument les sous-pixels verts et rouges.

(b) Photo de l'écran agrandie 2 fois relative à la déviation observée en (a).

Tableau VI.1 : Rendement électronique secondaire intrinsèque σ_0 des espaceurs utilisés dans les écrans monochromes.

E_0 (keV)	0.5	1.1	2	3	5	8
σ_0	≈ 2	≈ 2.1	≈ 1	≈ 0.8	≈ 0.7	≈ 0.6

La figure VI.3 présente l'évolution du rendement électronique secondaire σ en fonction de la dose injectée à $E_0 = 5000$ eV. Après l'injection d'environ 20 pC, le rendement σ stagne à une valeur bien inférieure à 1, caractéristique de la formation d'un miroir électrostatique (voir § V-2.1).

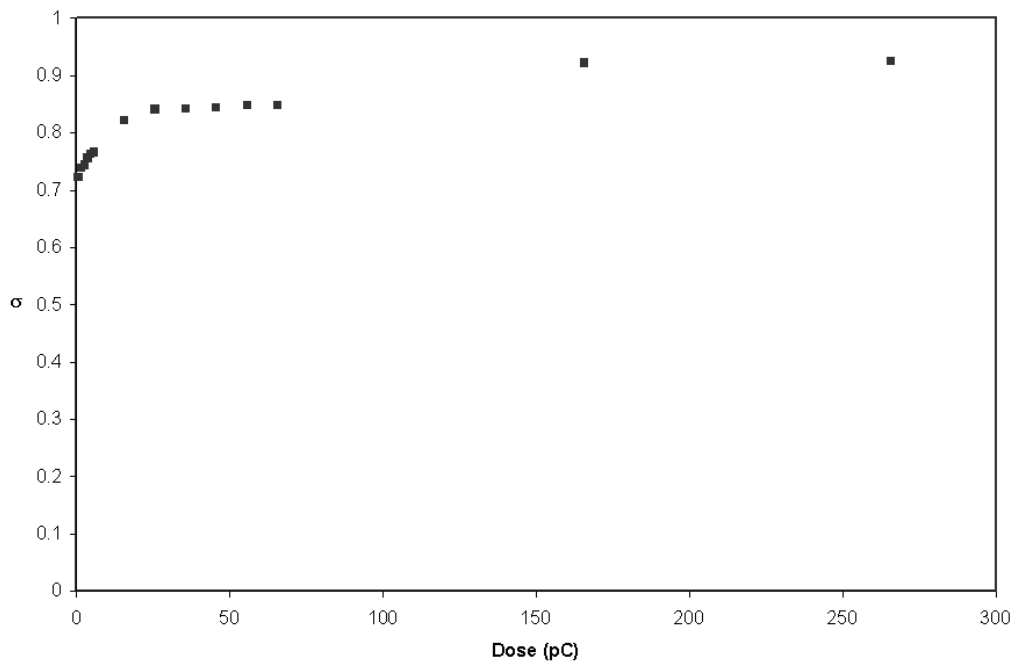


Figure VI.3 : Evolution du rendement électronique secondaire σ d'un espaceur en fonction de la dose injectée. $E_0 = 5000$ eV et $J_0 = 5.10^{+7}$ pA.cm⁻².

L'observation des espaceurs montre une zone sombre sur l'axe de ceux-ci entourée d'une zone très lumineuse (figure VI.4). Cette image semble correspondre à une image miroir. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience miroir en injectant dans un premier temps des électrons hautement énergétiques ($E_0 = 30$ keV) puis en observant la surface avec un faisceau de faible énergie (3 keV). On obtient l'image présentée sur la figure VI.5.a. On remarque que cette image est différente d'une image miroir classique (figure III.1.b) puisque le spot noir correspondant à la sortie de la colonne du MEB est ici allongé suivant l'axe de l'espaceur. A mesure que l'énergie des électrons incidents augmente, le spot noir s'allonge et, lorsque $E_0 = 30$ keV, le champ est toujours assez fort pour dévier une partie

des électrons primaires et on obtient l'image de la figure VI.5.b similaire à l'image figure VI.4 obtenue après l'injection d'électrons de 5 keV. Ainsi, la zone sombre observée précédemment (figure VI.4) correspond bien à l'image très déformée de la chambre du MEB. Le potentiel de surface de l'espaceur est donc proche de l'énergie des électrons incidents $E_0 = 5$ keV. Il a été montré [93] que le rendement de piégeage d'une alumine monocristalline, défini par le rapport entre la quantité de charges piégées et la quantité de charges injectées, est fonction de la contrainte mécanique qui lui est appliquée. Cette capacité de piégeage de charges est donc à relier au mode d'obtention des espaceurs. Lors de l'étirement, les défauts de structure et donc les sites de piégeage sont très nombreux. On conçoit dès lors que le piégeage de charges dans une telle structure peut être extrêmement important au point de dévier le faisceau d'électrons primaires venant de la cathode comme le montre la figure VI.2.



Figure VI.4 : Image des espaceurs isolants à $E_0 = 5$ keV et $I_0 = 10$ pA.

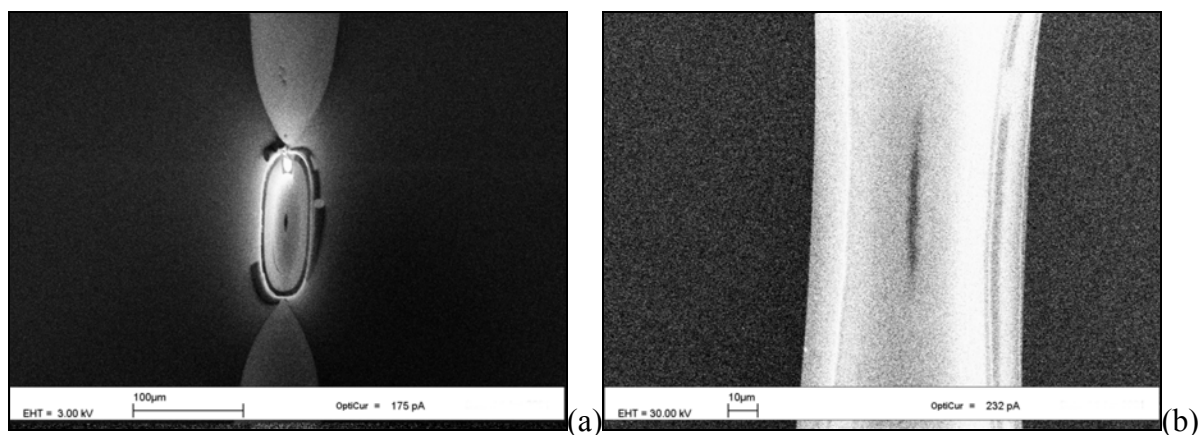


Figure VI.5 : Deux images miroir sur un espaceur après l'injection d'environ 150 pC à $E_0 = 30$ keV. (a) : Image obtenue à $E_0 = 3$ keV ; (b) : Image obtenue à $E_0 = 30$ keV.

VI-1.2.b Origine de la charge des espaceurs

Grâce aux logiciels de simulation Simion et Lorentz, il a été possible de reproduire la géométrie d'un écran dans la zone proche d'un espaceur. On a ainsi pu mettre en évidence que les électrons qui frappent l'espaceur, responsables de la charge de celui-ci, sont de deux natures différentes :

- Les premiers, appelés "primaires", sont des électrons venant directement de la cathode. Ils frappent le haut de l'espaceur à des angles d'incidence rasants ($\sim 87^\circ$) et à des énergies élevées (figure VI.6.a). La loi de variation du rendement électronique secondaire en fonction de l'angle d'incidence du faisceau primaire est donnée au paragraphe I-2.3.c (relation II.18). L'incidence rasante de ces électrons implique donc un rendement électronique secondaire intrinsèque supérieur à 1 donc une charge positive de l'espaceur qui attire les électrons comme sur la figure VI.2.
- Les seconds sont les rétrodiffusés de l'anode. Ils atteignent l'espaceur sur toute sa hauteur avec une large distribution en angle et en énergie (figure VI.6.b).

Au vu de ces considérations, on voit donc que la solution "espaceur + coating" s'avère un choix judicieux si les matériaux sont correctement choisis : le matériau de cœur ne doit pas piéger de manière stable les charges négatives qui peuvent l'atteindre (rétrodiffusés de l'anode) et le matériau de surface doit pouvoir relaxer une grande quantité de charges positives (impact rasant des primaires).

Dans ce cas, le temps de relaxation $\tau = \rho \epsilon_0 \epsilon_r$ où ρ , ϵ_r et ϵ_0 représentent respectivement les résistivité, permittivité relative du matériau et permittivité du vide doit être soit inférieur au temps de balayage d'une ligne ($\tau_{\text{ligne}} \approx 50 \mu\text{s}$), soit inférieur au temps de balayage entier de l'écran ($\tau_{\text{frame}} \approx 12 \text{ ms}$).

Un autre point essentiel est la puissance dissipée par effet Joule. Elle doit rester très inférieure à la puissance électrique nécessaire au fonctionnement de l'écran pour ne pas en grever le rendement énergétique. Typiquement, on tolère que la puissance dissipée dans les espaceurs de l'écran atteigne un watt soit $P_{\text{spacer}} = 5.10^{-4} \text{ W/espaceur}$ en considérant 2000 espaceurs.

La figure VI.7 résume les spécifications de ces matériaux en fonction des caractéristiques de l'écran. On voit donc que la "fenêtre" d'action (parties hachurées sur la figure VI.7) est relativement étroite pour le matériau constituant le coating (partie hachurée en bleu) tandis

que le matériau de cœur peut présenter une résistivité plus importante (partie hachurée en rouge).

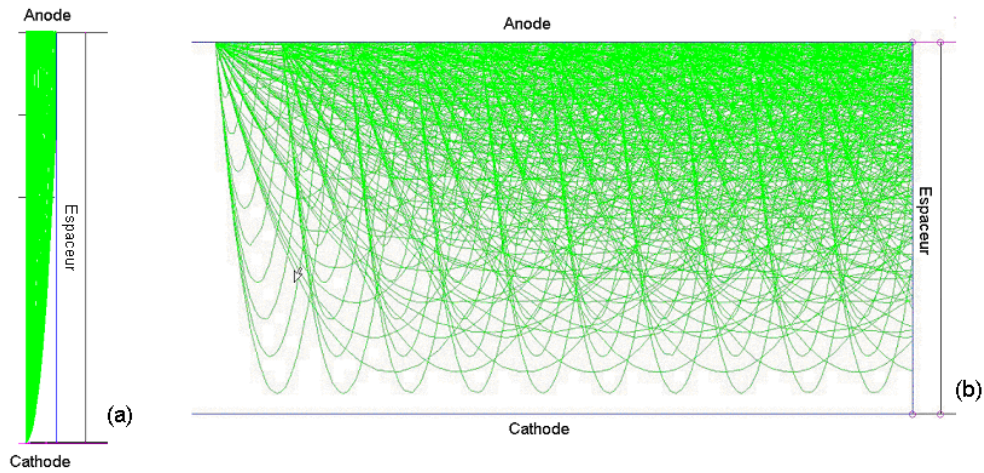


Figure VI.6 : Simulations Lorentz montrant : (a) : l'impact rasant des électrons primaires sur l'espaceur. (b) : l'impact rasant des électrons rétrodiffusés de l'anode sur l'espaceur.

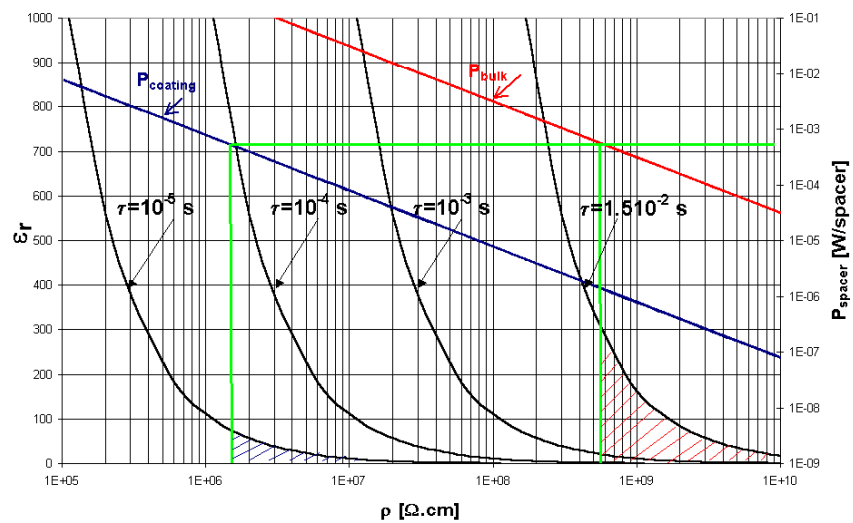


Figure VI.7 : Courbes de permittivité relative ϵ_r en fonction de la résistivité ρ pour différents temps de relaxation de la charge τ tel que $\tau = \rho \epsilon_0 \epsilon_r$ et courbes de puissance dissipée par espaceur $P_{\text{spacer}}(\rho)$ établies pour une tension d'anode de 5000 V, des espaceurs de diamètre 100 μm et de longueur 1 mm. En rouge, la puissance dissipée est celle correspondant à un espaceur dont l'écoulement de charges se fait à travers toute la section de l'espaceur (P_{bulk}). En bleu, la puissance dissipée se fait par écoulement dans un coating dont l'épaisseur est de 1 μm (P_{coating}).

Les simulations réalisées grâce au logiciel de simulation Simion ont également révélé l'importance des contacts entre l'espaceur et la cathode. Ainsi, la colle utilisée jusqu'alors dans les écrans présentait une résistivité trop importante. Pour les expériences menées dans le

MEB, des conditions idéales d'écoulement ont été reproduites en simulant par un plot de laque d'argent une colle parfaitement conductrice. La géométrie des échantillons étudiés et du porte-échantillon utilisé est celle présentée sur la figure V.25.a.

VI-1.3 Cinétique de charge des matériaux constituant les futurs espaceurs

D'après les différentes considérations des paragraphes précédents, il convient donc d'irradier les matériaux candidats à des énergies situées de part et d'autre du crossover E_2 afin d'étudier le comportement de ces matériaux en présence d'une charge nette positive ($E_0 = 1100 \text{ eV} < E_2$) et d'une charge nette négative ($E_0 = 6000 \text{ eV} > E_2$). Grâce à la méthodologie mise en place dans les sections précédentes, il est possible d'étudier la réaction des matériaux avant les tests en écran et de déterminer le couple "cœur + coating" le mieux adapté à remplir la fonction d'espaceur dans les futurs écrans plats à effet de champ. On notera que la densité de courant maximale pouvant atteindre l'espaceur est la densité de courant maximale sur l'anode, qui est de l'ordre de $10^{+8} \text{ pA.cm}^{-2}$.

VI-1.3.a Rôle du cœur

La première étape consiste à déterminer le matériau de cœur le mieux adapté. De nombreux verres ont été étudiés, nous ne présentons ici que deux d'entre eux : le verre dit "conductif" et le verre dit "piégeur".

Afin de déterminer la capacité d'assimilation de charges des matériaux de cœur, deux échantillons de verres "conductif" et "piégeur" ont été recouverts d'une fine couche (10 nm) de chrome métallique. La profondeur de pénétration R des électrons dans cette couche est d'environ 14 nm à $E_0 = 1100 \text{ eV}$. Les rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 de ces échantillons sont égaux à celui du chrome à $E_0 = 1100 \text{ eV}$: $\sigma_0 = 1.47 \pm 0.03$.

La figure VI.8 présente deux évolutions caractéristiques de σ avec la dose obtenues lors de l'irradiation des deux échantillons à $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et $J_0 = 7.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$. Nous voyons donc que le rendement σ du verre "conductif" recouvert de chrome reste égal au rendement intrinsèque σ_0 , preuve que cet échantillon ne charge pas du tout. Le matériau assimile parfaitement les charges injectées durant l'irradiation. Le verre "piégeur" recouvert de chrome

voit, quant à lui, son rendement σ évoluer durant le tir. Au début de l'irradiation, le rendement est constant et égal au rendement intrinsèque $\sigma_0 = 1.47$ du chrome, puis ce rendement chute rapidement. Cependant, comme la montre la figure VI.9, le matériau retrouve son état initial entre deux tirs effectués à 30 s. d'intervalle. Mais le plateau à $\sigma_0 = 1.47$ se réduit à mesure que les tirs s'enchaînent.

L'irradiation a généré une majorité de charges positives dans le verre sous-jacent. En faible quantité en début d'irradiation, elles sont instantanément écrantées par les électrons de la couche de chrome. Le rendement est alors constant et égal à $\sigma_0 = 1.47$. Puis, en s'accumulant dans le verre "piégeur", les charges positives induisent un courant d'électrons perpendiculaire à la couche de chrome, qui fait chuter l'émission électronique secondaire. L'effet observé sur le rendement σ vient d'une compétition entre le taux de création des charges positives dans le verre et la constante de temps de la cinétique d'écrantage dans le chrome. Du fait de la densité de courant élevée, c'est le taux de création qui l'emporte, d'où la variation du rendement σ . A faible densité de courant, cet échantillon se comporte exactement comme le verre "conductif" couvert de chrome. Pour utiliser ce type de matériau, il faudrait alors baisser la densité de courant.

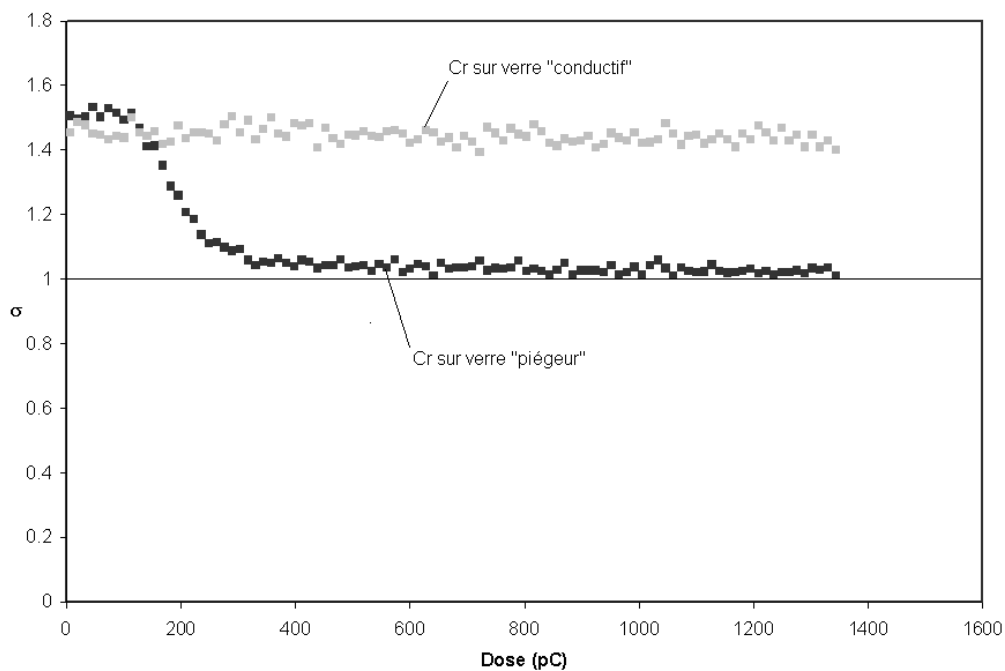


Figure VI.8 : Tirs identiques sur les échantillons de verres "conductif" et "piégeur" recouverts de 10 nm de chrome métallique. $E_0 = 1100$ eV et $J_0 = 7.10^{+5}$ pA.cm⁻²

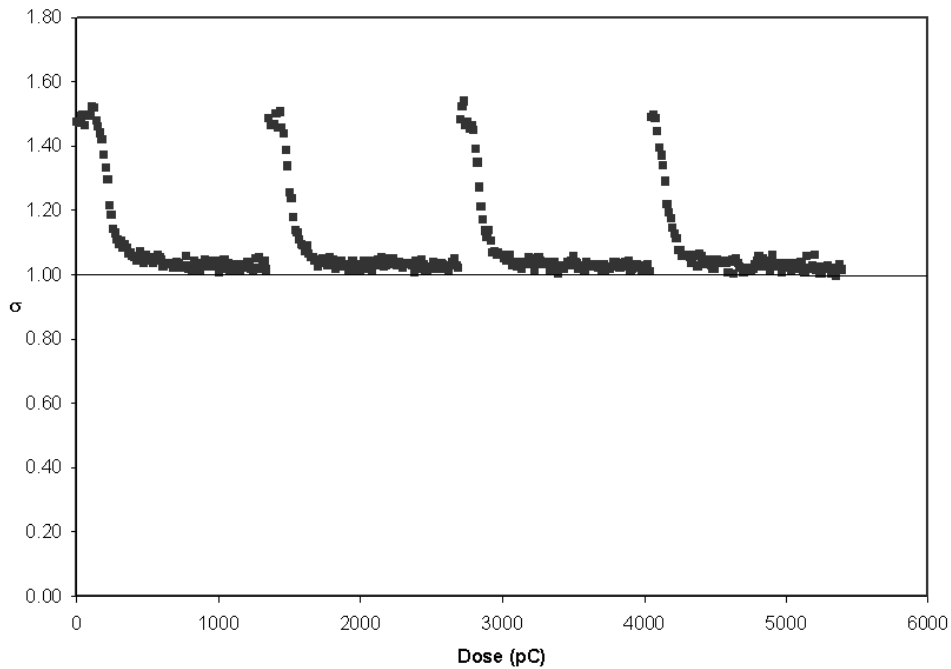


Figure VI.9 : Évolution du rendement électronique secondaire de 4 tirs successifs sur le verre "piégeur" + Cr à $J_0 = 7.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$ en fonction du temps ($\Delta t = 30 \text{ s.}$).

VI-1.3.b Études des couches d'oxyde de chrome

Différentes couches d'oxydes de chrome déposées sur substrat "piégeur" et "conductif" et obtenues par deux procédés de dépôts différents ont été étudiées. Les méthodes de dépôts de ces couches ainsi que leurs compositions réelles ne peuvent être données ici pour des raisons de confidentialité. On présentera ici les résultats de trois de ces couches. On appellera CrO_{x1} la couche obtenue par le premier procédé, noté procédé 1, dont les épaisseurs sont de 30 et 100 nm et CrO_{x2} la couche obtenue par le second procédé, noté procédé 2, dont l'épaisseur est de 60 nm.

Le tableau VII.2 donne les rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 de ces échantillons.

La profondeur de pénétration R des électrons dans l'oxyde de chrome est d'environ 30 nm à 1100 eV et d'environ 460 nm à 6000 eV. Les électrons de 1100 eV atteindront donc juste les matériaux sous-jacents de la couche de 30 nm d'épaisseur. Ceux de 6000 eV pénétreront à quelques centaines de nanomètres sous les couches.

Tableau VI.2 : Rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 des couches d'oxydes de chrome étudiés.

E_0 (eV)	Verre "conductif" + CrO _{x1} 30 nm	Verre "piégeur" + CrO _{x1} 30 nm	Verre "piégeur" + CrO _{x1} 100 nm	Verre "conductif" + CrO _{x2} 60 nm	Verre "piégeur" + CrO _{x2} 60 nm
1100	1.23 ± 0.03	1.22 ± 0.03	1.22 ± 0.03	1.56 ± 0.03	1.54 ± 0.03
6000	0.52 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.48 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.72 ± 0.02

On note une bonne homogénéité des rendements électroniques secondaires intrinsèques σ_0 à 1100 eV : pour un mode de dépôt donné, les rendements σ_0 sont égaux quel que soit le substrat. Par contre, à 6000 eV, le substrat joue un rôle puisque les rendements sont légèrement différents selon que la couche est déposée sur un verre "piégeur" ou "conductif". On note également des comportements assez différenciés entre les deux modes de dépôts. En effet, les rendements σ_0 des échantillons obtenus par le procédé 2 sont nettement plus élevés que ceux obtenus par le procédé 1.

$$\underline{E_0 = 1100 \text{ eV}}$$

Quel que soit l'échantillon considéré, la relaxation des charges entre deux tirs successifs est complète comme le montre la figure VI.10 dans le cas des échantillons obtenus par le procédé 2.

On constate sur cette figure que la cinétique de charge est plus rapide sur l'échantillon verre "piégeur" + CrO_{x2} que sur le verre "conductif" + CrO_{x2}. Le rendement stationnaire caractérisé par σ_∞ est également fonction du substrat. L'effet du substrat "conductif" est d'augmenter la cinétique de relaxation des charges positives par un apport d'électrons venant du substrat "conductif". Ainsi, la couche "paraît" mieux évacuer les charges positives d'où un $\sigma_\infty = 1.17$ alors qu'en fait c'est le substrat qui est le réservoir de charges mobiles (électrons).

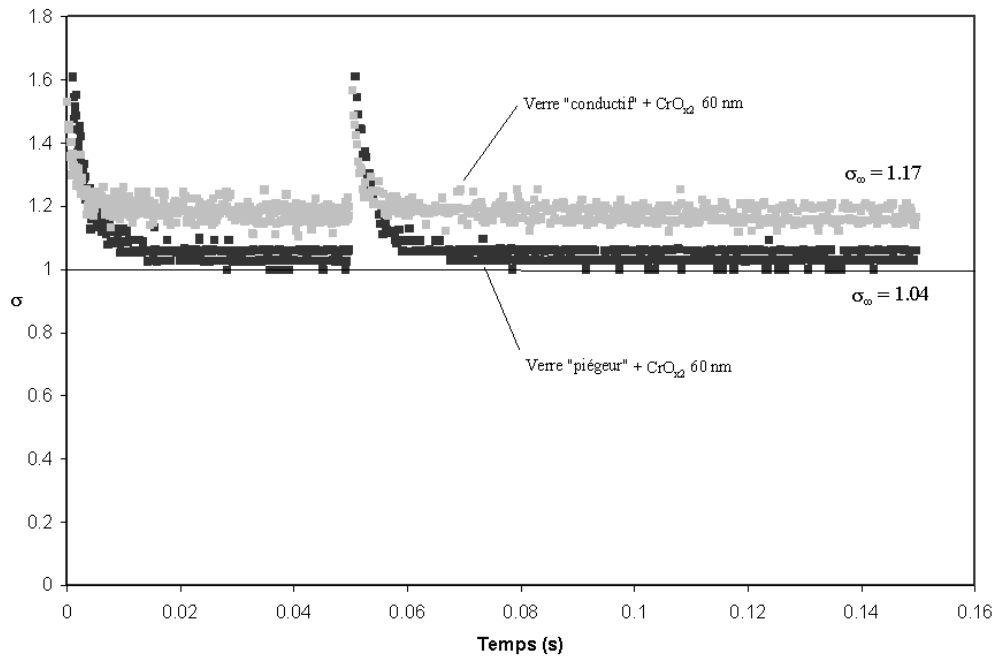


Figure VI.10 : Variation de σ lors de deux tirs successifs sur les couches de 60 nm obtenues par le procédé 2 déposées sur les verres "piégeur" et "conductif".
 $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et $J_0 \approx 5.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$.

La figure VI.11 présente l'évolution du rendement électronique secondaire des échantillons verres "piégeur" + couche CrO_{x1} de 30 et 100 nm à $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et $J_0 = 6.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$. L'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome joue ici un rôle important. La cinétique de charge évolue plus rapidement pour le 30 nm que pour le 100 nm et les valeurs stationnaires σ_∞ , respectivement égales à 1.02 et à 1.11, montrent que la relaxation de charges est plus rapide dans la couche épaisse. Certains électrons viennent donc se fixer dans le substrat à caractère "piégeur" après avoir traversé la couche de 30 nm. On bloque en partie les recombinaisons entre les électrons implantés dans le substrat "piégeur" et les charges positives très peu mobiles laissées en surface par le départ des électrons. La cinétique de relaxation est donc plus lente dans la couche de 30 nm que dans celle de 100 nm.

Les valeurs des densités de courant permanent J_p donnent une vision claire de la réaction de tous ces échantillons face à l'injection d'électrons de 1100 eV et permettent de les classer par ordre de mérite croissant. Ainsi, déposée sur verre "piégeur", c'est la couche la plus épaisse (100 nm) obtenue par le procédé 1 qui évacue le mieux les charges générées. Mais cette évacuation est bien moins importante que celle du verre "conductif" recouvert d'une couche obtenue par le procédé 2.

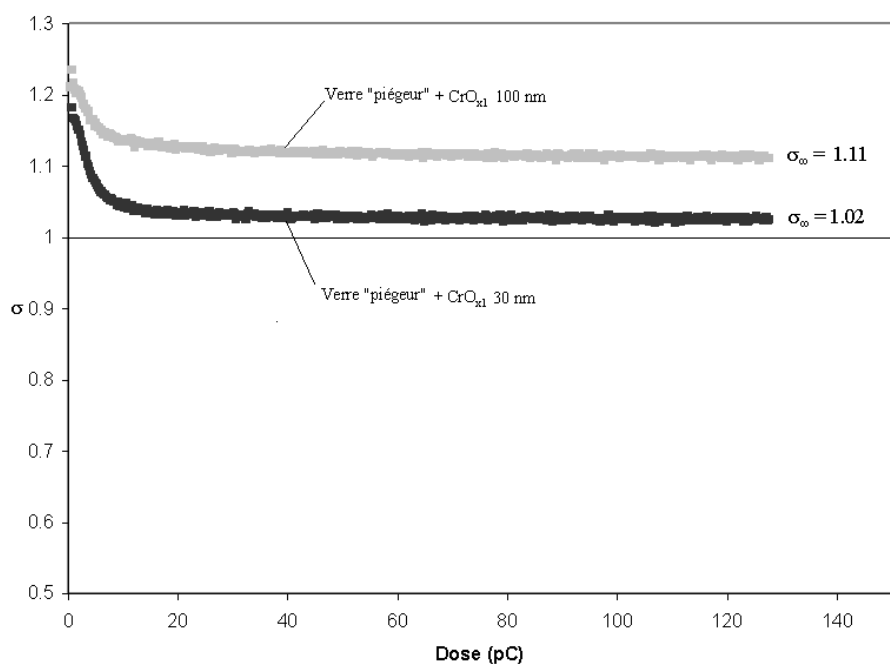


Figure VI.11 : Variation de σ lors de tirs sur les couches de 30 et 100 nm obtenues par le procédé 1 déposées sur verre "piégeur". $E_0 = 1100$ eV et $J_0 = 5.10^{+5}$ pA.cm⁻².

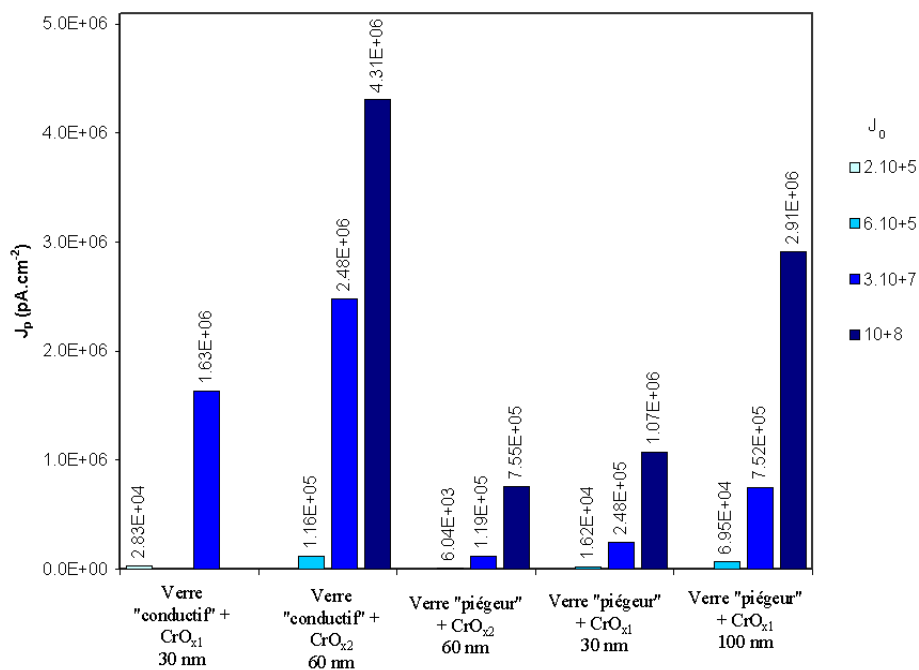


Figure VI.12 : Valeurs des densités de courants permanents J_p pour différentes densités de courant primaires J_0 des échantillons couverts d'oxydes de chrome.

$$\underline{E_0 = 6000 \text{ eV}}$$

A 6000 eV, les électrons injectés traversent toutes les couches. On aura donc compétition entre deux cinétiques : l'une dans la couche et l'autre dans le substrat pour la majorité des électrons injectés.

La figure VI.13 illustre clairement l'effet de la nature du substrat. L'échantillon verre "conductif" + CrO_{x1} 30 nm évacué, sous un $J_0 = 2.10^{+6} \text{ pA.cm}^{-2}$, les charges comme un conducteur : le rendement σ conserve sa valeur intrinsèque σ_0 tout au long de l'injection. Il est clair que dans ce cas, charges positives et négatives sont rapidement relaxées dans la couche et dans le substrat "conductif".

Par contre, on observe un très net effet de charge, par la montée de σ , lorsque la couche est sur substrat "piégeur". Dans ce cas, les charges positives de la couche sont rapidement éliminées, mais les charges négatives du substrat ne peuvent être qu'écrantées par un apport de charges positives à l'interface. Cet écrantage, bien que lent, limite la charge à une valeur bien inférieure à celle que prendrait le verre "piégeur" seul, qui conduirait au régime de vieillissement (voir figure V.18 et § V-4.2.a).

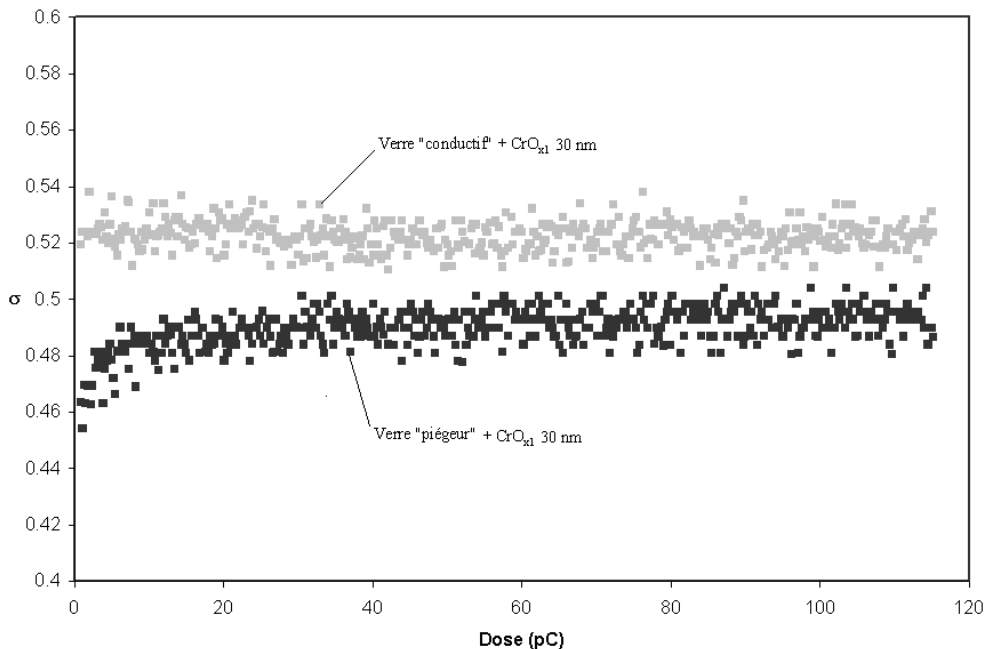


Figure VI.13 : Variation de σ lors de tirs sur les couches de 30 nm obtenues par le procédé 1 déposées sur verres "piégeur" et "conductif". $E_0 = 6000 \text{ eV}$ et $J_0 = 2.10^{+6} \text{ pA.cm}^{-2}$

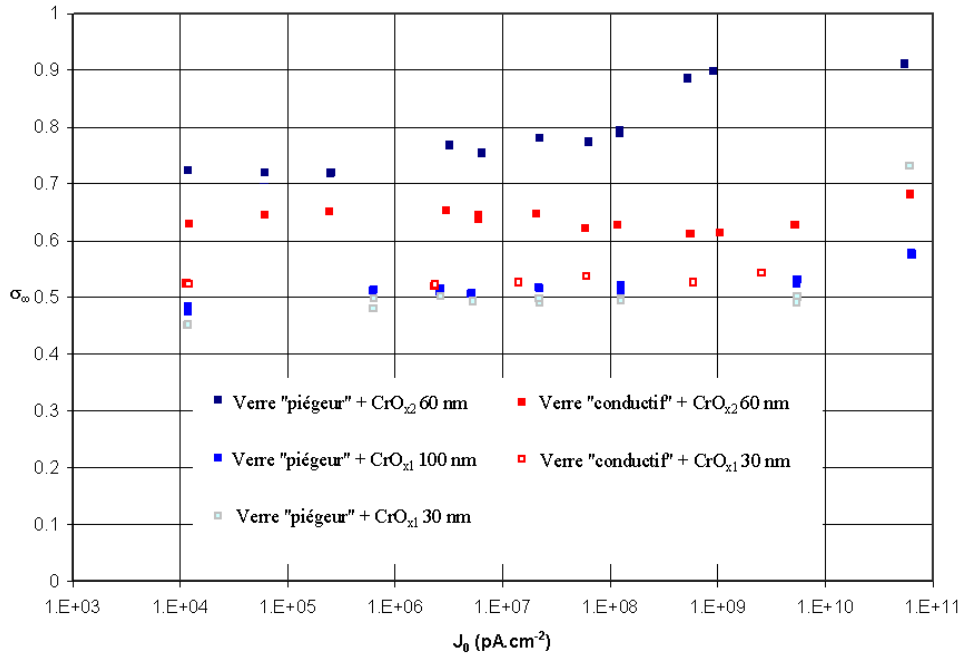


Figure VI.14 : Evolution du rendement σ_∞ en fonction de la densité de courant primaire J_0 des différentes couches d'oxydes de chrome à $E_0 = 6000$ eV.

La figure VI.14 donne l'évolution, à $E_0 = 6000$ eV, du rendement σ_∞ en fonction de la densité de courant primaire J_0 des différentes couches d'oxydes de chrome. Les couches obtenues par le procédé 1 déposées sur le verre "piégeur" voient leur rendement n'évoluer qu'aux très fortes densités de courant $J_0 \gtrsim 10^{+10}$ pA.cm⁻², tandis que celles obtenues par le procédé 2 déposées sur ce même substrat commencent à se charger significativement dès $J_0 \approx 10^{+6}$ pA.cm⁻² et pour les fortes densités de courant $J_0 \gtrsim 10^{+10}$ pA.cm⁻² où $\sigma_\infty \approx 0.91$, on atteint un état de charge important comparativement aux autres échantillons. Par contre, les couches déposées sur le verre "conductif" évacuent les charges comme un conducteur, leur rendement σ_∞ reste quasiment constant quelle que soit J_0 . On constate à nouveau que les charges générées dans ce type d'échantillon sont évacuées à la fois par la couche (charges majoritairement positives) mais aussi par le substrat (charges négatives).

VI-1.3.c Etude en fonction de l'angle d'incidence

Les électrons primaires de la cathode frappent l'espaceur en incidence rasante. Il est donc intéressant de savoir comment l'angle d'incidence α du faisceau primaire avec la

normale à la surface influe sur les phénomènes de charge. Des mesures de rendement électronique secondaire ont donc été effectuées à différents angles d'incidence : 20° et 40° par rapport à la surface de l'échantillon. Afin d'assurer une mesure correcte de la quantité d'électrons secondaires, le collecteur a été modifié (figure VI.15).

Le tableau VII.3 présente les rendements électroniques secondaires intrinsèques mesurés sur les couches d'oxydes de chrome déposées par le procédé 2 sur le verre "conductif" (verre "conductif" + CrO_{x2}). Dans ce tableau sont également reportées les valeurs théoriques de ces rendements. Les premières sont calculées à partir de la formule (I.18) avec $n = 1.3$ ($\langle Z \rangle = 14.4$) qui donne le rendement électronique secondaire vrai des matériaux en fonction de l'angle d'incidence. Les secondes correspondent à la somme des valeurs théoriques des expressions (I.18) et (I.13) donnant le rendement électronique secondaire total des matériaux en fonction de l'angle d'incidence. Nous constatons que grâce au système schématisé sur la figure VI.15, les électrons secondaires sont relativement bien détectés contrairement aux rétrodiffusés qui se perdent dans la chambre du MEB. Nous pouvons toutefois dégager les tendances de la cinétique de charge de ces matériaux. Ainsi, le rapport $\sigma_{\infty} / \sigma_0$ est fonction de l'angle d'incidence comme le montre la figure VI.16. Il diminue quand l'angle d'impact des électrons primaires augmente. L'augmentation de l'angle d'incidence a un effet similaire et complémentaire à la croissance de la densité de courant. En effet, plus l'angle d'impact des électrons primaires diffère de la normale, plus le rendement électronique secondaire σ augmente. Ainsi, à J_0 donnée, les charges surfaciques positives sont plus nombreuses à 40° qu'à 20° ou 0° et le système évolue donc vers un régime stationnaire caractérisé par des valeurs de σ_{∞} de plus en plus faibles à mesure que l'angle d'impact augmente.

Tableau VI.3 : Valeurs mesurées et théoriques des rendements électroniques secondaires intrinsèques des couches de chrome en fonction de l'angle d'incidence.

σ_0	Mesuré			Expression (I.18)		(I.18) + (I.13)		
	Angle	0°	20°	40°	20°	40°	20°	40°
Verre "conductif" + CrO _{x2} 60 nm		1.56	1.65	2.08	1.69	2.20	1.95	2.46

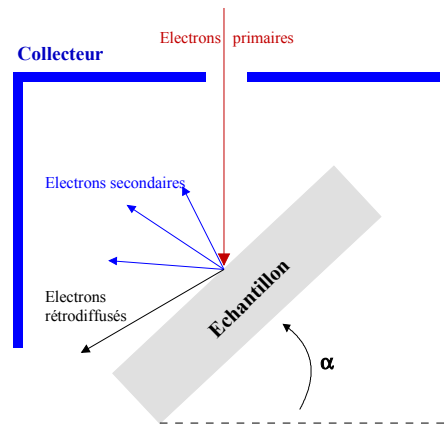


Figure VI.15 : Schéma du collecteur modifié pour la mesure en angles d'incidences α différents de la normale à l'échantillon.

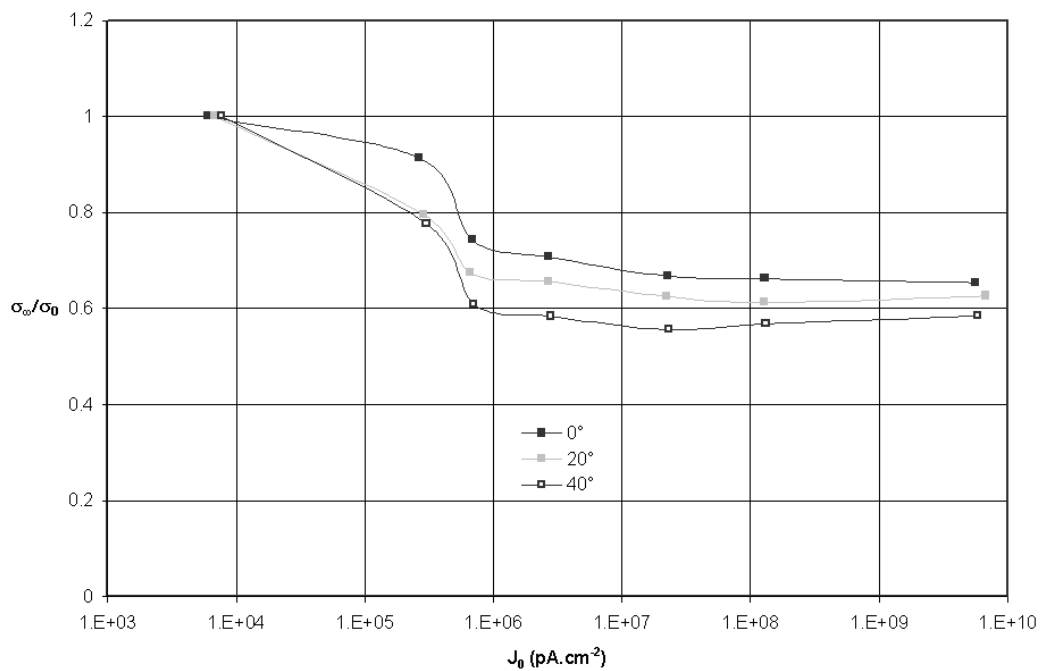


Figure VI.16 : Evolution du rendement σ_∞ en fonction de la densité de courant primaire J_0 à $E_0 = 6000$ eV de l'échantillon verre "conductif" + CrO_{x2} à différents angles d'incidence.

VI-1.4 Conclusion sur l'application FED

D'après les observations de la déviation des électrons dans un FED couleur, la première tâche a été de comprendre les phénomènes mis en jeu et d'en déduire un cahier des charges à respecter pour le choix du matériau qui constituerait les entretoises dans les futurs

écrans. Les simulations de trajectoires électroniques qui ont été effectuées, ont permis de mettre en évidence les deux types d'électrons qui viennent frapper l'espaceur et de constater que la solution "spacer + coating" s'avérait être un choix judicieux si les matériaux sont correctement choisis. Les études sur les isolants "conductifs" et "piégeurs" ont permis de dégager quel type de matériaux il fallait utiliser, d'un point de vue électrique, pour réduire voire annuler la déviation des électrons. Mais contrôler l'invisibilité des espaceurs a été et reste encore aujourd'hui un challenge majeur pour les fabricants de FED. L'espaceur en tant que tel n'est en fait qu'une partie du problème. Le design de l'écran, le procédé de dépôt des espaceurs, les connexions sur la cathode et/ou l'anode sont autant de paramètres clés à prendre en considération.

VI-2 Silice polarisée

Depuis la démonstration de Myers en 1991 [94], la possibilité d'induire une susceptibilité d'ordre deux dans les verres par un processus de polarisation thermique a ouvert des perspectives d'application très vastes. La polarisation thermique consiste à chauffer l'échantillon vitreux (de la silice dans le cas présent) à une température habituellement comprise entre 200 et 400°C et à lui appliquer une contrainte sous la forme d'un champ électrique de l'ordre du kV/mm. L'échantillon contraint est refroidi jusqu'à la température ambiante, où le champ électrique est alors coupé. Par ce processus, la centrosymétrie de la silice est rompue et on observe une couche quasi-surfacique de l'échantillon qui est le siège d'une non-linéarité d'ordre deux. Les mécanismes conduisant à cette susceptibilité non-linéaire d'ordre deux reposent notamment sur l'apparition d'un champ électrique statique intense figé dans l'échantillon. Grâce à de telles propriétés, il est alors possible d'élaborer des dispositifs actifs pour la transmission optique de l'information et des télécommunications tels que les interrupteurs [95]. Mais le développement de tels dispositifs passe par le contrôle et la localisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux et du champ qui lui est associé.

Jusqu'à maintenant, les différentes méthodes utilisées pour sonder le champ électrique interne étaient des techniques optiques. Mais, comme nous l'avons vu au cours des paragraphes précédents, les phénomènes de charge des isolants sont régis par le champ interne. La mesure du rendement électronique secondaire s'avère donc être un intéressant moyen d'étudier la distribution du champ électrique produit par polarisation thermique.

Nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus sur une silice dopée au germanium, d'épaisseur 1.1 μm , déposée par PECVD sur du silicium. Des électrodes d'aluminium larges de 80 μm et espacées de 200 μm sont déposées sur la surface de l'isolant. Un potentiel négatif de -30 V est appliqué pendant 15 minutes à 375 °C au travers de la couche, le silicium étant à la masse. L'échantillon toujours polarisé est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante où le champ électrique est coupé.

Les électrodes d'aluminium sont ensuite retirées dans un bain d'acide concentré H_3PO_4 pendant 20 minutes à 75°C.

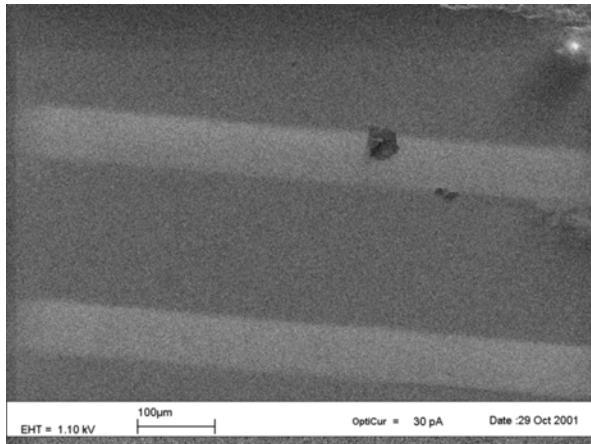
VI-2.1 Visualisation des zones polarisées

Les images de cette silice, présentées sur la figure VI.17, ont été obtenues en balayant à $E_0 = 1100$ eV et $I_0 = 6$ pA une zone contenant des régions polarisées et non polarisées. A cette énergie, la silice se charge positivement ($\sigma_0 > 1$). Sur ces images, la densité de charges injectées en un seul balayage est extrêmement faible, environ 700 pC.cm⁻². Après l'injection d'une densité de charges de 38000 pC.cm⁻², on note l'apparition d'un fort contraste (figure VI.17.a) : les zones polarisées apparaissent plus brillantes que les zones non polarisées, le rendement électronique secondaire est donc plus important dans les zones polarisées que dans celles non polarisées. En poursuivant le balayage, le contraste s'intensifie puis diminue avant de disparaître complètement. Cette évolution est présentée sur les figures VI.17.b à VI.17.f en effectuant un élargissement de la zone balayée révélant ainsi une nouvelle zone vierge de charge. Après une seul balayage de 700 pC.cm⁻², un très léger contraste apparaît sur l'extérieur de l'image (figure VI.17.b). Après l'injection de 9000 pC. cm⁻² (figure VI.17.c), le contraste s'intensifie dans cette zone à mesure que l'injection de charges progresse (figure VI.17.d) tandis que le contraste au centre de l'image diminue (figure VI.17.e). Finalement, le contraste tend à être le même lorsque la densité de charges injectées devient très grande (figure VI.17.f).

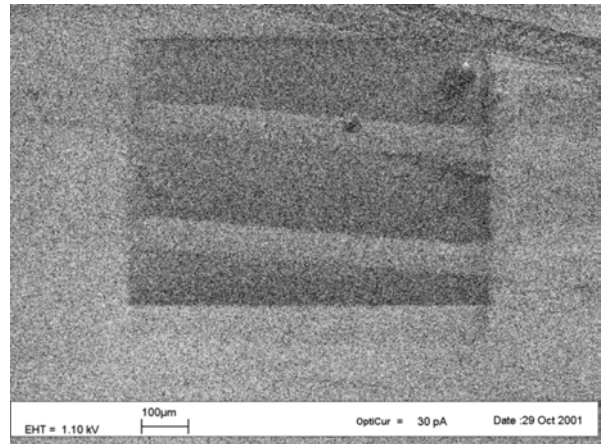
VI-2.2 Evolution du rendement électronique secondaire

$$\underline{E_0 = 1100 \text{ eV.}}$$

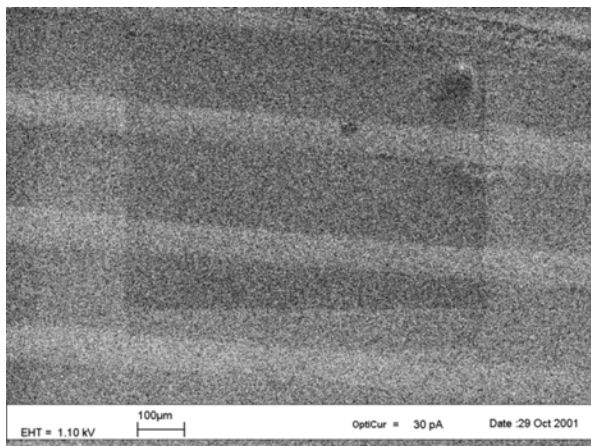
Quantitativement, la faible largeur des zones polarisées implique de travailler à forte densité de courant : $I_0 = 6$ pA et $\phi \simeq 33$ μm donc $J_0 \simeq 7.10^{+5}$ pA.cm⁻². Les mesures de rendements électroniques intrinsèques σ_0 sont donc très imprécises et ne permettent pas, de ce point de vue, de différencier cette zone de la zone non polarisée. On obtient sur la zone polarisée : $\sigma_0 = 1.75 \pm 0.13$ et sur la zone non polarisée : $\sigma_0 = 1.85 \pm 0.04$. Cependant la figure VI.18 montre que le rendement σ décroît plus rapidement sur les zones non polarisées que sur les zones polarisées.



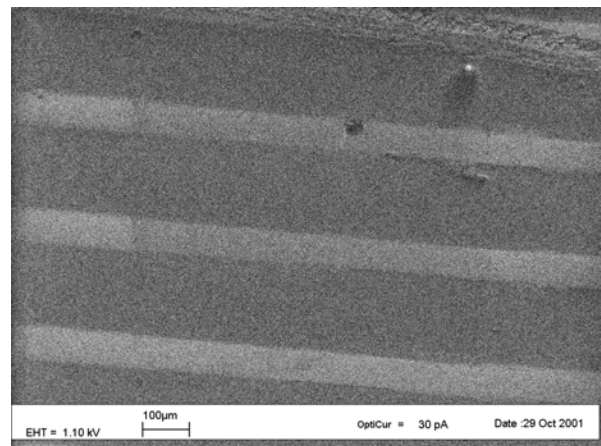
(a) : après injection de 38000 pC.cm^{-2}



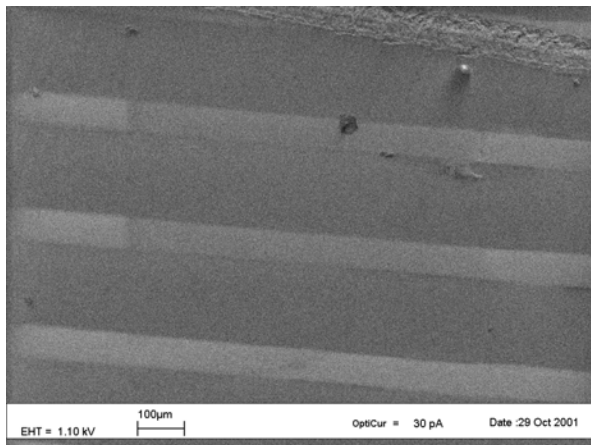
(b) : après élargissement et injection de 700 pC.cm^{-2}



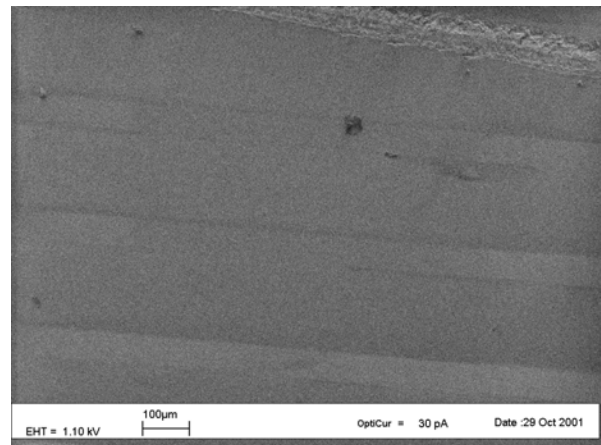
(c) : après injection de 9000 pC.cm^{-2}
sur la partie extérieure



(d) : après injection de 43600 pC.cm^{-2}
sur la partie extérieure



(e) : après injection de 80000 pC.cm^{-2}
sur la partie extérieure



(f) : après injection de $217000 \text{ pC.cm}^{-2}$
sur la partie extérieure

Figure VI.17 : Balayages montrant la variation du contraste durant l'injection des électrons. Les zones polarisées apparaissent plus brillantes. $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et les densités de charges injectées sont indiquées sur chaque image.

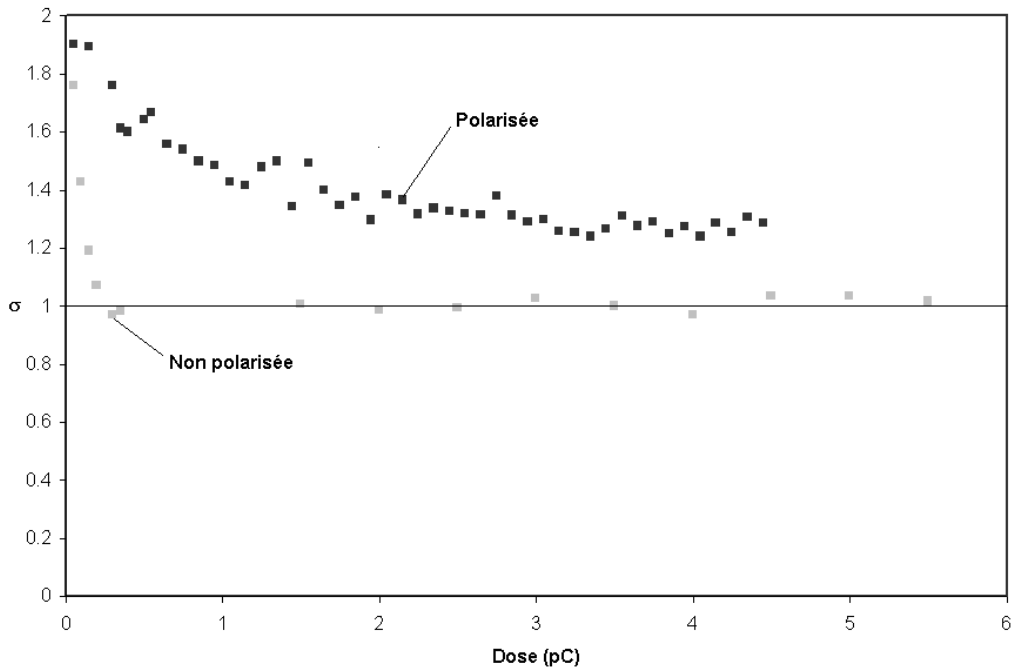


Figure VI.18 : Evolution du rendement σ en fonction de la dose injectée sur les zones polarisée et non polarisée. $E_0 = 1100$ eV et $J_0 \approx 7.10^{+5}$ pA.cm⁻².

Dans les zones non polarisées, le régime autorégulé par une charge négative est atteint pour une quantité de charges injectées d'environ ≈ 0.4 pC soit une densité de charges d'environ 5.10^{+4} pC.cm⁻² tandis que sur la zone polarisée, le rendement σ atteint la valeur 1 pour une injection d'environ 90 pC, soit une densité de charges d'environ 10^{+7} pC.cm⁻² (figure VI.19). La cinétique de charge de la zone polarisée est donc bien plus lente que celle de la zone non polarisée comme l'ont démontrée les images de la figure VI.17.

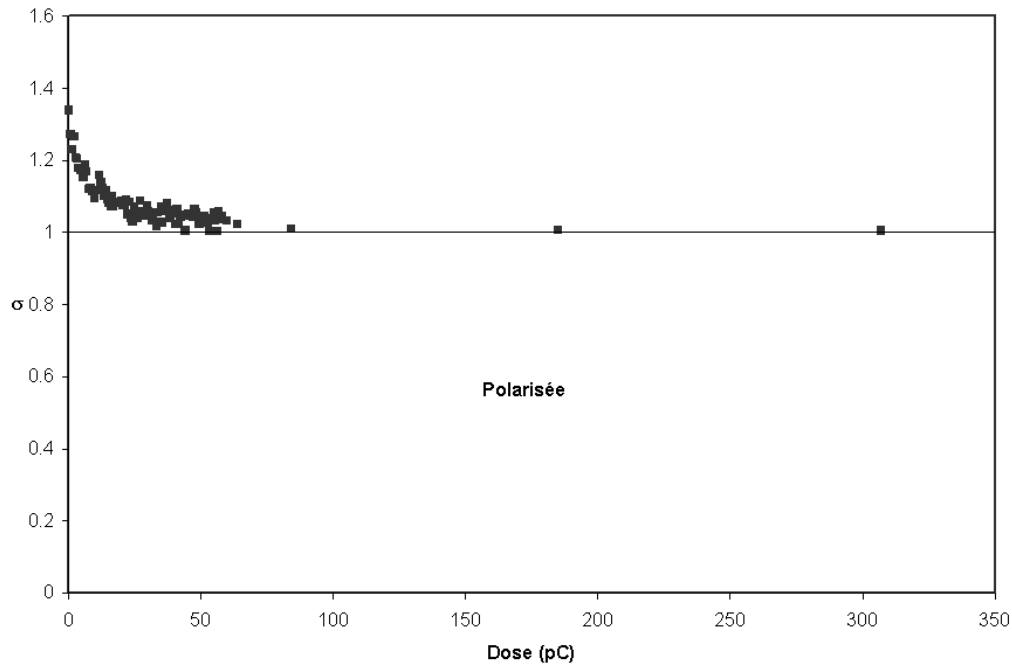


Figure VI.19 : Evolution du rendement σ en fonction de la dose injectée sur la zone polarisée.
 $E_0 = 1100 \text{ eV}$ et $J_0 \approx 7.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$.

$$\underline{E_0 = 5000 \text{ eV.}}$$

Les mêmes expériences que celles décrites précédemment ont été menées à $E_0 = 5000 \text{ eV}$ et $J_0 \approx 1.4.10^{+6} \text{ pA.cm}^{-2}$ ($I_0 = 12 \text{ pA}$ et $\phi = 33 \text{ }\mu\text{m}$) lorsque le matériau se charge négativement ($\sigma_0 < 1$). Les figures VI.20 et VI.21 donnent la variation du rendement σ en fonction de la dose injectée dans les zones polarisée et non polarisée. On constate que, dans ces conditions, le rendement électronique secondaire intrinsèque est différent selon la zone irradiée. Dans les régions non polarisées, σ_0 est égal à 0.63 ± 0.02 tandis que dans les régions polarisées, le rendement σ_0 fluctue entre 0.40 et 0.54, intervalle beaucoup plus large que la précision des mesures. On constate également que la cinétique de charge est plus rapide dans la zone non polarisée. Ainsi, pour une dose injectée supérieure à environ 400 pC, soit $\approx 5.10^{+7} \text{ pC.cm}^{-2}$, le rendement de la zone polarisée est constant et égal à ≈ 0.84 tandis que dans la zone non polarisée, il se stabilise à une valeur de 0.95 inférieure à l'unité, dès l'injection de 200 pC, soit $\approx 2.10^{+7} \text{ pC.cm}^{-2}$.

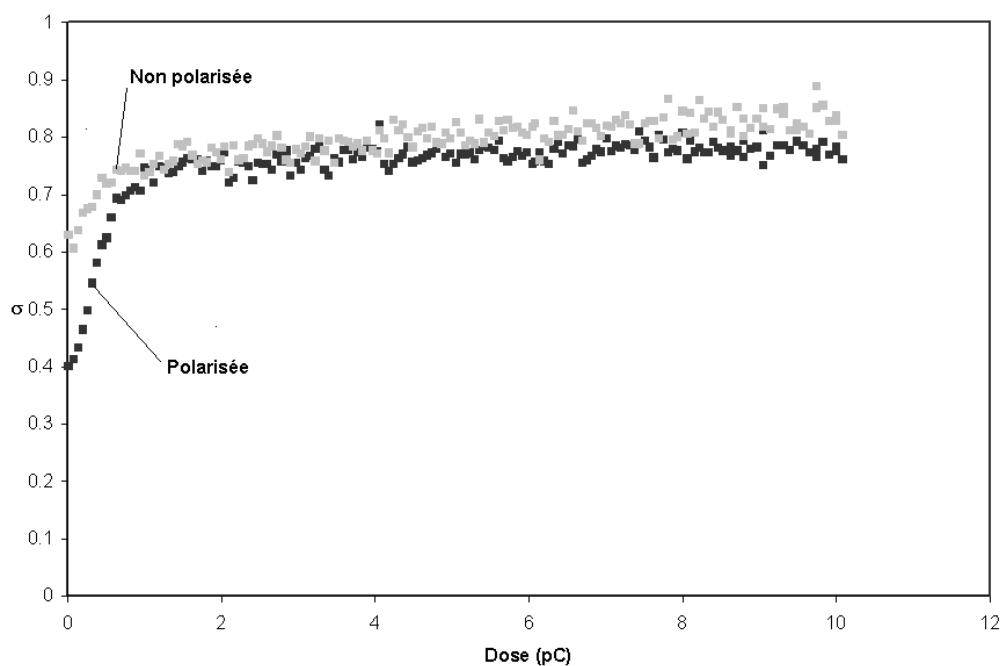


Figure VI.20 : Evolution du rendement σ en fonction de la dose injectée sur les zones polarisée et non polarisée. $E_0 = 5000$ eV et $J_0 \approx 1.4 \cdot 10^{+6}$ pA.cm⁻².

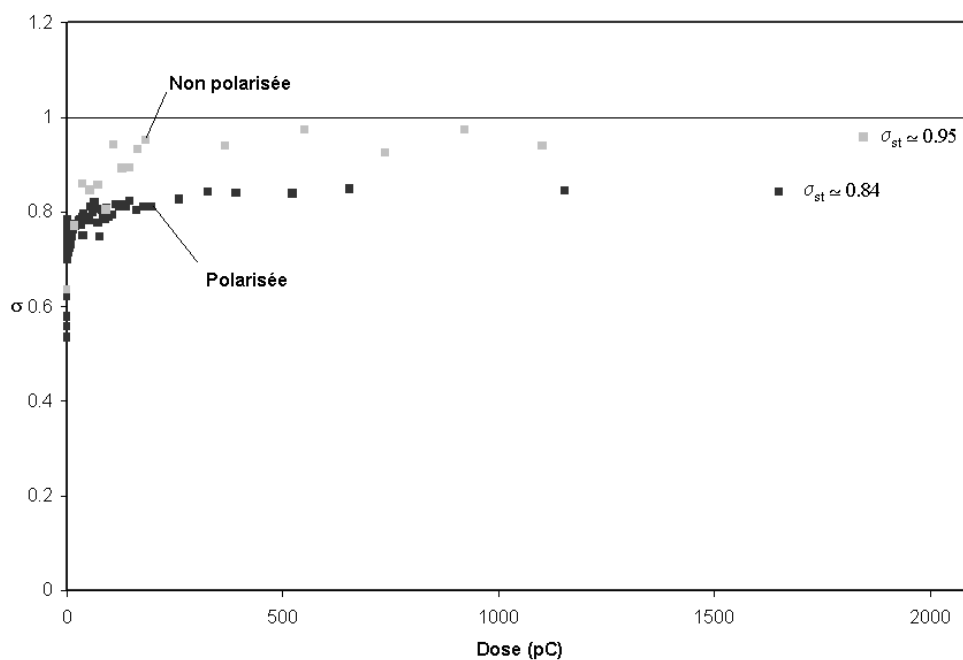


Figure VI.21 : Evolution du rendement σ en fonction de la dose injectée sur les zones polarisée et non polarisée. $E_0 = 5000$ eV et $J_0 \approx 1.4 \cdot 10^{+6}$ pA.cm⁻².

L'image présentée figure VI.22.a a été prise en injectant 2.10^{+5} pC.cm⁻² juste après l'irradiation présentée figure VI.20 (spots 1 et 2 sur la figure VI.22). La région polarisée, du fait de son rendement électronique secondaire inférieur, apparaît plus sombre que la région non polarisée. On remarque que les deux spots correspondant aux tirs de la figure VI.20 sont clairement visibles car ils ont reçu une plus grande quantité de charges $(0.2 + 1.2).10^{+6}$ pC.cm⁻², que le reste de la zone balayée.

La figure VI.22.b a été prise en injectant une densité de charges totale de $1.9.10^{+6}$ pC.cm⁻², les spots 1 et 2 ont donc reçu $(1.2 + 1.9). 10^{+6}$ pC.cm⁻². Le contraste entre les deux zones s'est accentué en accord avec la différence d'évolution du rendement électronique secondaire de ces zones. On remarque que le spot 1 de la zone non polarisée est plus brillant tandis que le spot 2 de la zone non polarisée a complètement disparu.

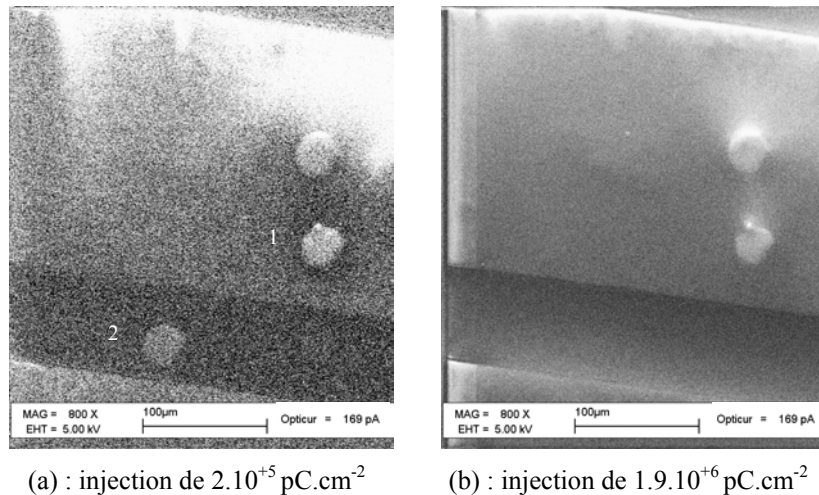


Figure VI.22 : Images obtenues à deux densités de charges injectées différentes montrant la variation de contraste observée après l'irradiation des spots 1 et 2 présentée figure VI.20.

VI-2.3 Discussion des résultats obtenus sur la silice polarisée

Bien que les conditions de mesure des rendements électroniques secondaires intrinsèques, imposées par la géométrie des zones polarisées, ne permettent pas de mesurer ces rendements précisément, on constate tout de même une différence notable sur les valeurs moyennes. Le rendement moyen σ_0 des zones polarisées est globalement plus faible que celui des zones non polarisées : ≈ 1.75 contre 1.85 à 1100 eV et ≈ 0.47 contre 0.63 à 5000 eV. Le

champ induit par la polarisation agit donc dès les premiers instants de l'irradiation en retenant les électrons secondaires. Il est donc tourné vers l'extérieur sur une épaisseur de l'ordre de la pénétration des électrons primaires aux deux énergies considérées (≈ 40 nm à 1100 eV et ≈ 470 nm à 5000 eV). La grande dispersion des résultats tend à montrer que ce champ n'est pas uniforme sur l'ensemble des zones polarisées.

Cette orientation est surprenante car la polarisation de cet échantillon était négative c'est-à-dire que les électrodes de surface ont été portées à un potentiel négatif tandis que le substrat de silicium était à la masse. Ces résultats montrent donc qu'il y a eu injection de charges négatives depuis l'anode et pompage de charges positives au niveau de la cathode.

L'évolution des rendements électroniques secondaires montre que la densité de charges à injecter pour atteindre le régime autorégulé à $E_0 = 1100$ eV varie énormément entre les deux zones. Ainsi, sur la zone non polarisée, le régime autorégulé est atteint en injectant environ 0.4 pC, soit une charge piégée de 8.10^{-2} pC qui donne un potentiel de surface V_S d'environ + 35 V. Le même calcul sur la zone polarisée, où le régime autorégulé est atteint en injectant environ 90 pC soit une charge piégée ≈ 4.6 pC, donne un potentiel de surface $V_S \approx + 2000$ V supérieur à la tension d'accélération des électrons primaires. Les charges positives générées dans cette zone sont donc soit compensées soit évacuées hors de la zone irradiée.

A $E_0 = 5000$ eV, l'état stationnaire atteint dans chacune des zones relève de la différence entre isolants "piégeurs" et "conductifs". En effet, dans la zone non polarisée, l'évolution du rendement σ avec la dose (figure VI.21) est semblable à l'évolution de la figure V.12 lors d'irradiation d'un MgO (100) avec des électrons de haute énergie. Dans cette zone, l'énergie critique E_C est donc inférieure à 5000 eV et on a formation d'un miroir ou pseudo-miroir visible sur les images de la figure VI.22. Dans la zone polarisée, l'état stationnaire atteint est caractéristique d'un isolant "conductif" avec une valeur $\sigma_\infty = 0.84$ (et non pas σ_{st}). On a alors un écoulement des électrons hors de la zone irradiée.

Il semble donc que la polarisation thermique d'un isolant de type "piégeur" puisse le transformer en isolant de type "conductif". Mais cela ne peut pas être relié uniquement à l'effet de la polarisation. En effet, des analyses chimiques (EPMA) révèlent la présence d'une quantité assez importante de phosphore (3 %mol de P_2O_5) au niveau des zones polarisées provenant du traitement de retrait des électrodes. Or, comme nous l'avons vu au cours du paragraphe V-5, le phosphore peut permettre une certaine relaxation des charges positives

généérées. On a donc un effet couplé de la polarisation thermique et de la présence de phosphore. Celui-ci permet de compenser une grande partie des charges positives générées lors de l'irradiation à $E_0 = 1100$ eV tandis que c'est le champ induit par polarisation thermique qui induit un écoulement des charges négatives injectées lors des irradiations à $E_0 = 5000$ eV.

VI-3 Visualisation des charges piégées stables

Parler de stabilité des charges au sein des isolants "piégeurs" implique une notion temporelle mais aussi une notion de répartition spatiale. Deux questions se posent alors : Comment se comportent les charges piégées de manière stable dans le temps ? Comment sont-elles réparties dans l'échantillon ?

Ce chapitre présente une approche nouvelle et innovante de la localisation des charges en surface des matériaux isolants de type "piégeur". En effet, la microscopie en champ proche s'avère être un outil complémentaire et indispensable pour d'une part localiser les charges piégées et d'autre part suivre leur évolution dans le temps.

Après un bref descriptif de cette microscopie, les premiers résultats obtenus en collaboration avec le Groupe Structures et Morphologies des Surfaces du Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces du CEA de Saclay seront présentés.

VI-3.1 La microscopie en champ proche

L'apparition en 1982 du microscope à effet tunnel a constitué une révolution dans le domaine des microscopies en introduisant le concept de microscopie en champ proche qui est à la base des microscopies à sonde locale. Utilisant toutes le balayage d'une pointe sonde à proximité d'un échantillon, elles fournissent des images qui sont des cartographies de très haute résolution des propriétés spécifiques de la surface de l'échantillon selon la sonde utilisée. Diverses propriétés (structurales, électroniques, chimiques, optiques...) et leurs variations locales à l'échelle nanométrique et subnanométrique peuvent être ainsi imagées et étudiées.

Les premiers microscopes à sonde locale furent d'abord, en 1982, le microscope à effet tunnel, ou STM pour Scanning Tunneling electron Microscope qui est le terme anglo-saxon, bientôt suivi, en 1985, du microscope à force atomique ou AFM pour Atomic Force Microscopy. Le principe du STM est fondé sur le passage d'un courant entre la pointe et l'échantillon qui doit donc être conducteur. Cette nécessité limite le champ d'observation aux métaux et semi-conducteurs et écarte toute étude sur les matériaux isolants. Cette restriction est levée en AFM qui peut être pratiquée sur tous les matériaux y compris les isolants électriques.

L'interaction entre la pointe et la surface donne lieu à une grande variété de forces [96] : répulsives coulombiennes, attractives de Van der Waals, magnétiques ou encore électrostatiques.

C'est dans le mode non contact vibrant permettant la détection de ces forces électrostatiques que les échantillons irradiés dans le MEB sont observés. Le système de détection utilisé comporte un microscope PICOSCAN de Molecular Imaging et un module amplificateur "lock-in" externe qui permet d'améliorer la détection des forces électrostatiques.

VI-3.1.a Principe du mode non contact vibrant

Le microscope est utilisé en mode non contact vibrant [97] qui permet d'évaluer les forces à longue portée (distance pointe-surface > 10 nm) et de mesurer localement le gradient de force normale $F' = dF/dz$. Le principe de ce mode consiste à mesurer les variations d'amplitude ΔA de l'oscillation forcée du cantilever à une fréquence fixée ν proche de la fréquence propre de résonance du cantilever ν_0 . Les variations d'amplitude sont proportionnelles au gradient de force exercé par la surface. Une boucle d'asservissement ajuste la distance pointe-surface pour maintenir ΔA constant, on obtient ainsi une image isogradient de force en balayant la surface, ce qui nous donne des informations comme par exemple la topographie de l'échantillon.

VI-3.1.b Détection des forces électrostatiques

La détection des forces électrostatiques s'effectue à partir du signal de déphasage entre le signal d'excitation et l'oscillation du cantilever au dessus de la surface. Le "lock-in"

externe est utilisé afin d'exalter les contrastes du signal de déphasage qui sont induits par les forces électrostatiques sur la pointe du cantilever.

Une tension sinusoïdale à une fréquence ν_1 beaucoup plus petite que ν_0 est appliquée sur la pointe conductrice du cantilever (pointe composée de silicium et recouverte d'or) à l'aide du "lock-in" ($V = V_{AC} \sin \omega t$). Cette tension induit une charge oscillante sur la surface qui va elle-même induire une charge d'influence sur la pointe. Dans l'hypothèse où une charge électrique permanente existe déjà sur la surface étudiée, la charge d'influence oscillante induite sur la pointe est augmentée ou diminuée de la valeur de cette nouvelle charge d'influence lorsque la pointe passe au dessus de la zone chargée. La composante électrostatique, due à la charge locale présente sur la surface, peut donc être récupérée en injectant le signal de déphasage induit par les différentes forces s'exerçant sur la pointe dans le "lock-in" qui va isoler la fréquence ν_1 du reste du signal. La première harmonique (équation VII.1) donne des informations sur la charge électrique présente à la surface des échantillons et sur les variations de potentiel de surface. La deuxième harmonique (équation VII.2) peut également être étudiée. Elle donne des informations sur les effets capacitifs existant entre la pointe et la surface [98,99].

$$F(\omega) = V_{AC} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{DC} - V_S) + \frac{Q_T}{2\pi\epsilon_0 z^2} \left(\frac{C}{z} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (VI.1)$$

$$F(2\omega) = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V_{AC}^2 \quad (VI.2)$$

Une tension continue peut être appliquée au support métallique sur lequel est posé l'échantillon durant les observations en EFM afin d'annuler le potentiel de surface de l'échantillon (principe de la sonde de Kelvin).

Le système mis en place autorise l'acquisition simultanée des images de topographie et de détection des charges électriques piégées sous la surface des échantillons, ce qui permet de vérifier que l'on observe bien la signature des charges dans l'image EFM et non des artefacts dus aux interactions pointe-surface présents dans l'image de topographie.

Paramètres expérimentaux utilisés en EFM

La fréquence de résonance du cantilever est de 250 kHz et sa constante de raideur de 0.5 N/m. La fréquence ω de la tension sinusoïdale est fixée à 2 kHz, V_{AC} est égale à 4 V, la constante de temps du "lock-in" est de 20 ms. et la sensibilité de 50 mV. La tension continue V_{DC} est mise à 0 V durant toute l'étude, aucun potentiel de surface ne perturbant les mesures.

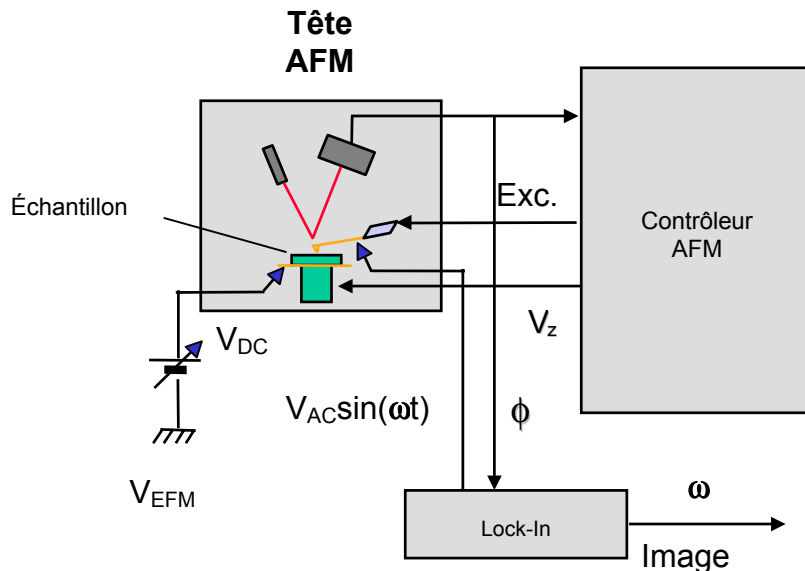


Figure VI.23 : Description du système expérimental de l'AFM utilisé en mode de détection des forces électrostatiques.

VI-3.2 Localisation de la charge

Les études ont été menées sur un saphir orienté (0001) qui d'une part, piège les charges de manière stable, comme cela a été décrit précédemment, et qui d'autre part possède une surface très bien connue des microscopistes en champ proche [100-102].

Afin de retrouver facilement les zones irradiées au MEB, des balayages en lignes, ou "linescan" (terme anglo-saxon), ont été effectués. Ce mode particulier du MEB permet de balayer une seule ligne plus ou moins longue selon le grandissement choisi. En défocalisant légèrement le faisceau incident, la taille de sonde du MEB avoisine alors le micromètre, on se situe alors sous le champ maximal de l'EFM qui est de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. En effet, le principal "inconvenient" de la microscopie en champ proche du fait de sa très grande précision est la difficulté à sonder une zone très précise de l'échantillon. En prenant un

grandissement correspondant à une ligne large de plusieurs millimètres et en irradiant plusieurs lignes à intervalles réguliers, les zones irradiées peuvent être repérées facilement. Les images, obtenues grâce à l'EFM après l'irradiation au MEB à $E_0 = 1100$ eV et $I_0 = 20$ pA d'un saphir recuit à 1400°C , sont présentées sur la figure VI.24. Dans ces conditions d'irradiation, la densité de courant primaire J_0 est très élevée ($J_0 > 10^{+9}$ pA.cm⁻²), on atteindra donc le régime autorégulé par une charge négative (voir § V-2.1).

On constate que les traces laissées par l'irradiation sont clairement visibles (taches blanches sur l'image en topographie et taches noires sur l'image EFM) sur une surface très plane structurée en marches de hauteur 0.2 nm. On constate également que cette surface n'a pas été affectée par l'irradiation. La dimension des spots ($\approx 1 \times 3$ μm) est supérieure au μm^2 attendu ce qui indique un étalement des charges comme cela a été observé lors d'irradiation à haute énergie [103,104].

On remarque également que l'irradiation en ligne (ou en balayage qui est une succession de lignes) n'est pas uniforme puisqu'on observe des spots d'irradiation espacés de 3 μm . Le temps d'irradiation par spot est de 10^{-2} s. (ligne de 10 s. sur 3 mm) ce qui correspond à une dose de 0.2 pC. Malheureusement, les tirs effectués au MEB dans ces mêmes conditions présentent des valeurs de rendement électronique secondaire σ très fluctuantes en fonction de l'endroit irradié. Les mesures du MEB ne permettent donc pas d'estimer la charge piégée dans le saphir.

Cependant, différentes méthodes pour évaluer les forces entre la pointe et la surface chargée ont été développées pour déterminer la quantité de charges piégées dans l'isolant [105,106]. Elles sont fondées sur le principe des charges images. Le signal des images EFM est apparenté à la différence de phase $\Delta\phi$ qui est directement relié au gradient de force $F'(z_0)$: $\Delta\phi = K/k F'(z_0)$ où k est la constante de raideur du cantilever (0.5 N/m), K un facteur de qualité ($K \approx 300$ dans l'air) et z_0 la distance moyenne entre la surface et la pointe. Pour estimer la quantité de charges piégées dans le saphir, deux méthodes sont possibles.

En utilisant une géométrie de condensateur plan-plan [106], l'expression obtenue est :

$$F(z) = \frac{1}{\left(z + \frac{z_1 + z_2}{\epsilon_r}\right)^2} \left(-\frac{Q_T^2 z_2^2}{2S\epsilon_0 \epsilon_r^2} + \frac{Q_T z^2 V_{\text{EFM}}}{\epsilon_0} + \frac{S\epsilon_0 V_{\text{EFM}}^2}{2} \right) \quad (\text{VI.3})$$

où z_1 , z_2 et S sont respectivement la profondeur moyenne de piégeage des charges, l'épaisseur de l'échantillon et la surface chargée.

En effectuant l'approximation que la pointe en interaction est une charge ponctuelle au dessus d'un disque plan uniformément chargé [105], on obtient alors, en supposant V_{DC} nulle :

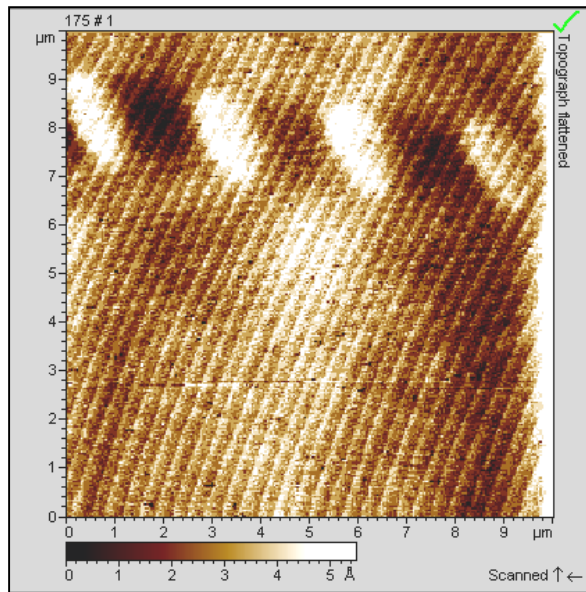
$$F(z) = \frac{q\Theta}{2 \left(\frac{z\epsilon_0 + z_1\epsilon_0\epsilon_r}{z + z_1} \right)} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{a^2 + z^2}} \right) \quad (\text{VI.4})$$

où Θ est la densité surfacique de charges, q la charge d'influence sur la pointe, et a le rayon du disque chargé. Le facteur d'influence est supposé égal à 1 si bien que $q = -Q_T$ la charge piégée.

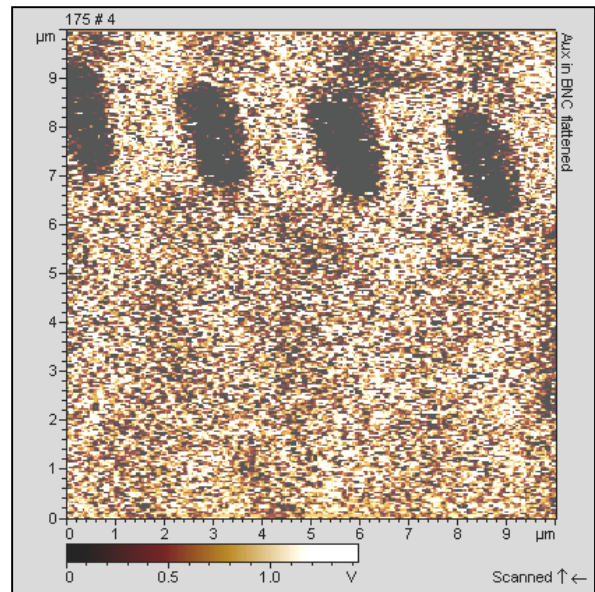
Selon le premier modèle (relation VI.3), les taches de la figure VI.24 correspondent au piégeage d'environ 2000 électrons ($Q_T \approx 3.2 \cdot 10^{-4}$ pC) tandis qu'avec la relation (VI.4), on obtient un piégeage d'environ 1200 électrons ($Q_T \approx 2 \cdot 10^{-4}$ pC). Ces résultats sont sensiblement identiques, on a donc une charge moyenne d'environ 1600 électrons soit $Q_T \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ pC.

VI-3.3 Stabilité des charges

La figure VI.25 présente des images obtenues au bout de deux mois sur le même échantillon. Les taches sont moins étendues preuve que seule une partie des charges est toujours présente en surface. On remarque également une contamination de la surface, les marches étant beaucoup moins nettes. En effet, l'échantillon a été stocké à l'air durant toute cette période. Cette contamination est peut être responsable, par écrantage, de la disparition d'une partie des charges piégées, mais on ne peut pas exclure une éventuelle évacuation des charges au sein du matériau. Seule une expérience entièrement sous vide, incluant également le transfert de l'échantillon depuis le MEB vers l'AFM, pourrait permettre de décorréler ces deux facteurs.

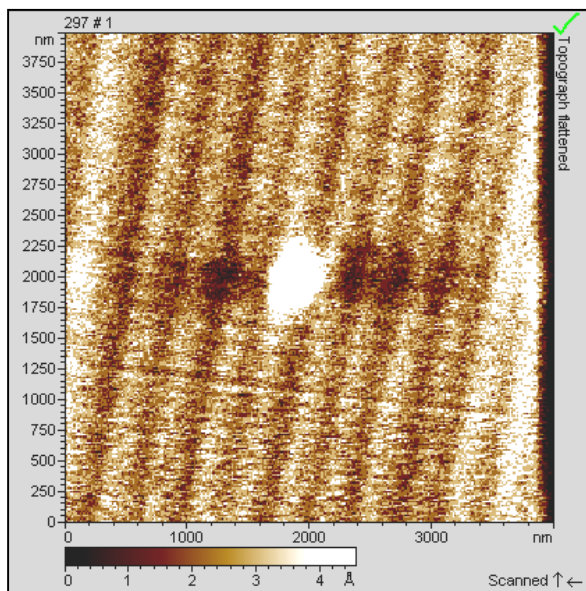


AFM (force totale)

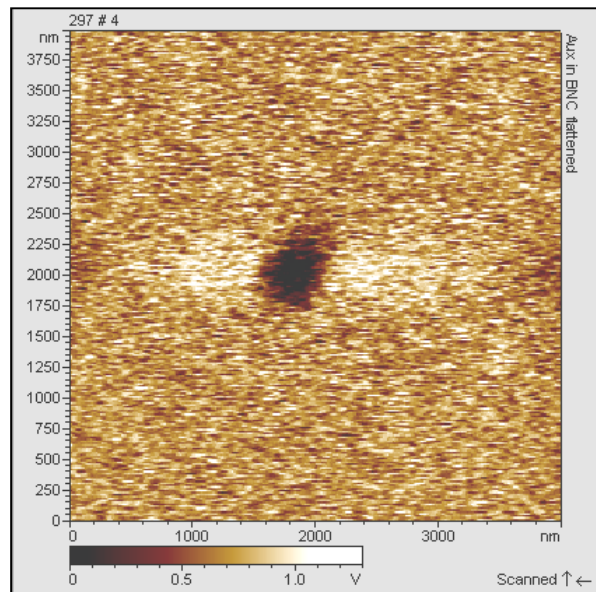


EFM (force électrostatique)

Figure VI.24 : Images obtenues simultanément après irradiation en mode "linescan" à $E_0 = 1100$ eV et $I_0 = 20$ pA d'un saphir recuit à 1400°C pendant 1 heure.



AFM (force totale)



EFM (force électrostatique)

Figure VI.25 : Images obtenues simultanément sur le même échantillon que celui de la figure VI.24 après deux mois.

CONCLUSION

Les phénomènes de charges des isolants électriques sous faisceau électronique sont souvent mal maîtrisés. Mais, grâce au microscope électronique à balayage spécialement équipé, nous avons pu dégager les paramètres fondamentaux qui régissent la cinétique de charge des isolants. Alors que cette cinétique est très souvent liée à la dose d'électrons injectés ou parfois à l'intensité du faisceau primaire, nous avons mis clairement en évidence que le paramètre fondamental qui la contrôle est la densité de courant primaire. Ce paramètre, qui n'a jamais été pris en compte auparavant, permet d'expliquer notamment les dispersions sur les valeurs de rendements électroniques secondaires intrinsèques mentionnées dans la littérature et les nombreuses anomalies relevées en microanalyse.

Nous avons tout d'abord étudié la stabilité des charges et montré que les isolants sont de deux natures différentes selon leur capacité à relaxer les charges générées : tous les isolants de résistivités $\rho \gtrsim 10^{+14} \Omega.cm$ présentent un caractère "piégeur", c'est-à-dire piégeant de manière stable les charges pendant des mois à température ambiante, et tous ceux de résistivités $\rho \lesssim 10^{+12} \Omega.cm$ ont un caractère "conductif", significatif d'une relaxation de charge plus ou moins rapide selon la densité et la mobilité des charges intrinsèques au matériau.

Le suivi très détaillé, dans une large gamme d'énergies et de densités de courant, des cinétiques de charge des isolants de type "piégeur" a permis de mettre en évidence différents régimes de charge. Quel que soit le domaine d'énergie considéré, nos expériences ont montré que l'effet dominant se passe à l'intérieur de la cible.

Ainsi, pour une énergie inférieure à celle du second crossover E_2 , quelle que soit la densité de courant primaire ($\approx 5.10^{+9} \text{ pA.cm}^{-2}$), un régime autorégulé s'établit. Si la densité de courant est inférieure à $10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$, il est régi par une faible charge positive et par une faible charge négative, pour les densités de courant supérieures.

Au-delà de l'énergie E_2 , les effets observés diffèrent selon que l'énergie des électrons primaires est inférieure ou supérieure à une énergie que nous avons nommée énergie critique E_C . Elle se situe entre 5 et 20 keV selon le matériau considéré. Les irradiations menées à des énergies inférieures à E_C conduisent au régime autorégulé si la densité de courant est faible ($\approx 5.10^{+5} \text{ pA.cm}^{-2}$) et à un régime de vieillissement si celle-ci est forte. Ce régime, caractérisé

par une charge positive de la surface, là où une charge négative était attendue, est dû au dépiégeage brutal des électrons accumulés en profondeur par effet Poole-Frenkel qui entraîne le "remplissage" du matériau par les charges positives laissées par les électrons.

Au-delà de E_C , et pour de faibles densités de courant, la formation d'un miroir électrostatique est inévitable. L'observation de la surface d'un isolant non métallisé passe donc par l'utilisation d'un faisceau d'électrons primaires de basse énergie et de faible densité de courant. Aux fortes densités de courant, un effet de densité bien spécifique a été mis en évidence. Le dépiégeage par effet Poole-Frenkel est beaucoup plus violent et entraîne une dégradation du matériau : c'est le régime de dégradation irréversible.

L'étude détaillée de l'évolution des rendements électroniques secondaires des isolants "conductifs" a révélé l'existence d'un courant permanent au sein de ces matériaux que l'on caractérise par le rendement électronique secondaire stationnaire σ_∞ . Lorsque l'énergie des électrons primaires est inférieure à E_2 , les charges majoritaires positives sont compensées par les électrons du matériau. Plus la densité de ces électrons sera grande, plus court sera le temps de relaxation. Lorsque l'énergie des électrons primaires est supérieure à E_2 , les charges générées dans l'échantillon sont majoritairement des électrons qui vont s'écouler dans le solide plus ou moins rapidement selon l'importance de la mobilité électronique.

En parallèle, des travaux ont été effectués sur la compréhension de la charge prise par les espaceurs dans les écrans plats à effet champ. Il a été montré que la solution "spacer + coating" s'avérait être un choix judicieux, encore faut-il que les matériaux choisis puissent répondre au cahier des charges défini. Les résultats précédents ont permis de dégager quel type de matériau devait être utilisé, d'un point de vue électrique, pour réduire voire annuler la déviation des électrons.

Ces résultats ont également permis de mettre en place une nouvelle voie d'exploration du champ interne produit par polarisation thermique d'échantillons vitreux. Ce champ est en partie responsable du passage d'un isolant de caractère "piégeur" à celui d'un isolant de caractère "conductif" de la silice étudiée.

Enfin, nous avons également développé une nouvelle voie d'exploration de l'évolution spatio-temporelle des charges piégées sur les isolants de type "piégeurs" grâce à l'utilisation d'un microscope à force électrostatique couplé au microscope électronique à balayage. Ces premiers résultats encourageants montrent la très grande stabilité des charges au sein de ces matériaux.

Cette stabilité pourra être étudiée en température grâce à la mise en place d'une platine chauffante. Des études en température, au niveau de l'injection même des charges dans le microscope à balayage, devraient également apporter de précieux résultats sur l'énergie d'activation des sites de piégeage des matériaux isolants.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] Blaise, Le Gressus, (1992), C. R. Acad. Sci. Paris, **314**, 1017
- [2] Vallayer, (1995), Thèse de doctorat de l'École centrale de Lyon
- [3] Makhov, (1960), Sov. Phys. Sol. Stat., **2**, 1934
- [4] Rostaing, Lanteri and R. Bindi, (1977), Thin Solid Films, **46**, 1, 81
- [5] Lanteri, Bindi and Rostaing, (1980), Thin Solid Films, **65**, 3, 293
- [6] Lanteri, Bindi and Rostaing, (1980), Thin Solid Films, **67**, 1, 145
- [7] Fitting, (1974), Phys. Stat. Sol. (a), **26**, 525
- [8] Soum (1987) Rev. Phys. App., **22**, 1189
- [9] Feldman, (1960), Phys. Rev., **117**, 455
- [10] Staub, (1995), Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
- [11] Kanaya, Okayama, (1972), J. Phys. D., **5**, 43
- [12] Kanaya, Ono, (1978), J. Phys. D:Appl. Phys., **11**, 1495
- [13] Kanaya, Kawatatsu, (1972), J. Phys. D: Appl. Phys., **5**, 1727
- [14] Thomson (1906), Conduction of Electricity Through Gases, Cambridge University Press
- [15] Everhart (1960), J. Appl. Phys., **31**, 1833
- [16] Hippler, Klar, Saeed, Mc Gregor, Duncan, Kleinpoppen, (1983), J. Phys. B, At. Molec. Phys. **16**. L617
- [17] Newbury, Joy, Echlin, Fiori, Goldstein, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis. Plenum Press, 1981.
- [18] Fitting, Hinkfoth, Glaefake, Huhr, (1991), Phys. Stat. Sol. (a), **126**, 85
- [19] Reimer, Scanning electron microscopy, Springer-Verlag, 1985
- [20] Dapor, (1990) Phys. Let. A, **151**, 84
- [21] Hunger, Küchler, (1979) Phys. Stat. Sol. (a), **56**, K45
- [22] Staub, (1994), J. Phys. D. **27**, 1533
- [23] Niedrig, (1982) J. Appl. Phys., **53**, 4, R15 (et erratum p 5361 et 7618 du même volume)
- [24] De Nee, (1978), Proceeding on SEM. (SEM Inc., AMF O'Hare, Illinois, 1978), **1**, 741
- [25] Sogard, (1980), J. Appl. Phys., **51**, 8, 4417
- [26] Fitting, Technow, (1983), Phys. Stat. Sol. (a), **76**, K151
- [27] Ganachaud, (1977), Thèse de doctorat de l'Université de Nantes.
- [28] Seah, Dench, (1987), Surf. Interf. Anal., **1**, 2
- [29] Tanuma, Powell, Penn, (1988), Surf. Interf. Anal., **11**, 577
- Tanuma, Powell, Penn, (1991), Surf. Interf. Anal., **17**, 911
- Tanuma, Powell, Penn, (1991), Surf. Interf. Anal., **17**, 927
- Tanuma, Powell, Penn, (1993), Surf. Interf. Anal., **20**, 77
- Tanuma, Powell, Penn, (1993), Surf. Interf. Anal., **21**, 165

-
- [30] Seiler, Electron Beam Interaction With Solids (SEM, Inc, Chicago, Il, 1984). Edité par Kyser, Niedrig, Newbury, et Shimizu, p 33.
- [31] Ze-Jun, Ziquin, (1993), J. Phys. D:Appl. Phys., **26**, 507
- [32] Golstein, Newbury, Echlin, Joy, Fioiri, Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, 1981.
- [33] Seiler, (1983), J. Appl. Phys., **54**, R1
- [34] Will, Lorenzi, Janora, (1992), J. Am. Ceram. Soc., **75**, 295
- [35] Austin, Mott, (1969), Adv. Phys., **18**, 71
- [36] Fröhlich, (1963), Polarons and Excitons, Ed. by Kuper and Whitfield, Oliver and Boyd, 1
- [37] Blaise, (1992), Le Vide, les couches minces – Supplément au n° 260, 1
- [38] Mott, Davis, Electronic Processes in non crystalline materials, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [39] Fröhlich, (1954), Adv. Phys., **3**, 325
- [40] Stoneham, (1995), CSC'2 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", **275**, 146
- [41] Anderson, (1958) Phys. Rev., **109**, 1492
- [42] Blaise, (1995) Microelectronic engineering, **28**, 55
- [43] Kittel, (1998), Physique de l'état solide, Ed. Dunod.
- [44] Moller, H.W. He, (1986), Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **17**,137
- [45] Oh, Vallayer, Gressus, Blaise, Tréheux, (1994) IEEE Annual Report, 161.
- [46] Vallayer, Blaise, Tréheux, (1999), Rev. Sci. Instrum., **70**, 3102
- [47] Gillet, Le Gressus, Gillet, (1987) J. Chim. Phys. **84**, 167
- [48] Liebault, (1999), Thèse de l'école des mines de Saint-Étienne
- [49] Bigarré (1996), Thèse de doctorat de l'École centrale de Lyon
- [50] Rambaut, Oh, Jaffrezic, Kohanoff, Fayeulle, (1997), J. Appl. Phys., **81**, 3263
- [51] Mott, Metal Insulator Transition, Taylor & Francis, London, 1974
- [52] Blaise, (2001), Journal of Electrostatics, **50**, 69
- [53] Jacobs, Kotomin, (1993), Journal of Solid State Chemistry, **106**, 27
- [54] Buchanan, Fischetti, DiMaria, Phys. Rev. B, **43** (2), 1471
- [55] Bonnelle, Jonnard, Vergand, (1995) CEIDP Annual Report, 305
- [56] Jardin L. Martinez, M. Ghammia, P. Durupt, (1998), CSC'3 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", **287**, 539
- [57] DiMaria, Cartier, Arnold, (1993), J. Appl. Phys., **73** (7), 3367
- [58] Ben-Michael, Tannhauser, Genossar, (1991), Phys. Rev. B, **43**, 7395
- [59] Jonnard, Bonnelle, (2001), CSC'4 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", 169
- [60] Vigouroux, Duraud, Le Moel, Le Gressus, Griscom, (1985), J. Appl. Phys., **57** (12), 5139
- [61] Attard, (1998), Thèse de doctorat de l'Université de Nantes
- [62] Moya, Blaise, (1997), Space Charge in Solid Dielectrics, Ed. Fothergill and Dissado, The Dielectric Society, 19
- [63] Kamocsai, Porod, (1990), J. Appl. Phys., **69**, 2264

-
- [64] Gill, (1972), J. Appl. Phys., **43**, 5033
- [65] Rackovsky, Scher, (1999), J. Chem. Phys., **111**, 3668
- [66] Mady, (2002), Thèse de doctorat de l'Université de Nantes
- [67] Durand, (1966), Électrostatique, Ed. Masson
- [68] Blaise, (1993), IEEE Transactions on Electrical Insulation, **28**, 437
- [69] Coudray, Blaise, (1996), J. Appl. Phys., **80**, 5248
- [70] Blaise, Le Gressus, (1992), C. R Acad. Sci. Paris, **314**, Série II, 1017
- [71] Oatley : The Scanning Electron Microscope, Cambridge University Press, 1972
- [72] Blaise, Le Gressus, High Voltage Insulation, Edité par. R. V. Latham, Plenum Press, New York, 1995, 330
- [73] Le Gressus, Valin, Henriot, Gautier, Duraud, Sudarshan, Bommakanti, (1991), J. Appl. Phys., **69**, 6325
- [74] Jbara, Cazaux, Trebbia, (1995) J. Appl. Phys., **78** (2), 868
- [75] Belhaj, Jbara, Odof, Msellak, Rau, Andrianov, (2000) Scanning, **22**,352
- [76] Belhaj, Jbara, Filippov, Rau, Andrianov, (2001) App. Surf. Sci., **177**, 58
- [77] Jbara, Fakhfakh, , Belhaj, Cazaux, Rau, Filippov, Andrianov, (2002), Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, **194**, 302
- [78] S. Fakhfakh, Jbara, Belhaj, Z. Fakhfakh, Kallel, Rau, (2002), Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, **197**, 114
- [79] Belhaj, (2001), (1996), Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardennes
- [80] Song , Ong, Gong, (1996), J. Appl. Phys., **79**, 7123
- [81] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition, CRC Press LLC
- [82] Thompson, Dickins, Thorp, (1992), J. Mater. Sci., **27**, 2267
- [83] Hendricks, ten Elshof, Bouwmeestar, Verweij, (2002), Solid State Ionics, **146**, 211
- [84] Boughariou, Blaise, Braga, Kallel, submitted to J. Appl. Phys.
- [85] Renoud, Ganachaud, Mady, (2001), CSC'4 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", 376
- [86] Renoud, Mady, Ganachaud, (2001), CSC'4 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", 242
- [87] Cazaux, (1986), J. Appl. Phys., **59** (5), 1418
- [88] Cazaux, (1999), J. Appl. Phys., **85** (2), 1137
- [89] Cazaux, Lehuède, (1992), J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **59**, 49
- [90] Spindt, (1968), J. Appl. Phys., **39**, 3504
- [91] Meyer, Chis, Rambaud, Muller, (1986), Japan Display, **86**, 513
- [92] Constancias, (1998), Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble
- [93] Juvé, Tréheux, Bigarré, Hourquebie, CSC'4 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", 463
- [94] Myers, Mukherjee, Brueck, (1991), Opt. Lett., **16**, 1732
- [95] Margulis, Garcia, Hering, Guedes Valentès, Lesche, Laurell, Carvalho, (1998), MRS Bulletin, November, 31-35 (1998).
- [96] Capella, Dietler, (1999), Surface Science Reports, **34**, 1
- [97] Salvan , Thibaudau, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P 895-1

-
- [98] Terris, Stern, Rugar, Mannin, (1989), Phys. Rev. Lett., 63, 2669
- [99] Uchihashi, Ohta, Sugawara, Yanase, Shigematsu, Suzuki, Morita, (1997), J. Vac. Sci. Techn. B, 15, 1543
- [100] Pham Van, Kurnosikov, Cousty, (1998), Surface Science, **411**, 263
- [101] Kurnosikov, Pham Van, Cousty, (2000), Surface Science, **459**, 256
- [102] Brath, Reichling, (2001), Nature, **414**, 54
- [103] Bigarré, Attard, Hourquebie, (2001) CSC'4 Proceeding, Supplément à la revue "Le vide:science, technique et applications", 45
- [104] Mady, Renoud, Attard, Bigarré, Ganachaud, Hourquebie, (2002), Eur. Phys. J. AP, **20**, 41
- [105] Stern, terries, Mamin, Rugar, (1988), Appl. Phys. Lett., **53**, 2717
- [106] Schaadt, Yu, Sankar, Berkowitz, (1999), Appl. Phys. Lett., **74**, 47

ANNEXES

ANNEXE 1. DETERMINATION DE $Z_{0.5}$

Sogard développe une expression de $z_{0.5}$ (en nm), fondée sur la théorie d'Everhart [15] en l'ajustant à ses données expérimentales :

$$z_{0.5} = \frac{\eta_r(\infty)AE_0^2}{\rho Z^2 [a(Z)E_0 + b(Z)]} \quad A1.1$$

où : $a(Z) = (0.040Z + 4.34).10^{-5}$

$$b(Z) = (-0.0417Z + 5.74).10^{-3}$$

Cette formule, tout comme le formalisme d'Everhart qui utilise la section efficace de Rutherford écrantée, n'est applicable qu'à haute énergie ($20 < E_0 < 53$ keV dans le cas des expériences menées par Sogard).

A des énergies inférieures ($0.5 < E_0 < 30$ keV), on peut reprendre les travaux de Vyatskin et al [A2,A3]. Ces auteurs normalisent les courbes $\eta_r(z)$ non pas par rapport à $z / z_{0.5}$ mais par rapport à $z / \langle z \rangle$ où $\langle z \rangle$ est le parcours projeté moyen. D'autre part, Fitting [A1], remarque que $\langle z \rangle$ correspond toujours à peu de chose près à l'épaisseur $R_\eta = 45$ %. En utilisant l'expression A1.1, on obtient :

$$\langle z \rangle = \left| \ln 0.45 \right|^{1/p_0} X_0 = 0.8^{1/p_0} X_0 \quad A1.2$$

Or les variables réduites $z / \langle z \rangle$ et $z / z_{0.5}$ normalisent toutes deux les courbes $\eta_r(z)$ et c'est en s'appuyant sur ce fait que Staub [10] relie $\langle z \rangle$ à $z_{0.5}$ tel que :

$$\frac{z_{0.5}}{\langle z \rangle} = 0.36 \pm 0.04 \quad A1.3$$

En combinant les relations (I.2) et (I.4), il constate également qu'en traçant les produits $[\eta.C]$ en fonction de la densité ρ , les différentes données proposées par différents auteurs [3,7,A2,A3] se rassemblent autour d'une courbe moyenne et en déduit une expression pour X_0 :

$$X_0 = \frac{B}{n \rho} E_0^n \quad A1.4$$

avec $B = 590 \text{ \AA} (\text{keV})^{-n} \text{ g.cm}^{-3}$ et où n prends les valeurs définies par Kanaya et al [13] (voir tableau II.1).

Ainsi, en introduisant cette relation dans la relation A1.3, on trouve :

$$z_{0.5} (\text{en \AA}) \approx 0.8 \frac{1}{p_0} \frac{0.36 B E_0^n}{n \rho Z^2} \quad \text{A1.5}$$

Les données concernant les valeurs de p_0 sont peu nombreuses mais Vyatskin [A2] a montré qu'il existait une relation univoque entre p_0 et η_r vérifiée dans un large domaine d'énergie ($1 \leq E_0 \leq 1200 \text{ keV}$) (figure A1) :

$$p_0 = (0.8 + 2\eta_r) \ln(1 / \eta_r) \quad \text{A1.6}$$

On a ainsi accès à p_0 par l'intermédiaire du paramètre η_r qui est un paramètre dont les données expérimentales sont plus nombreuses et plus fiables puisqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un film mince.

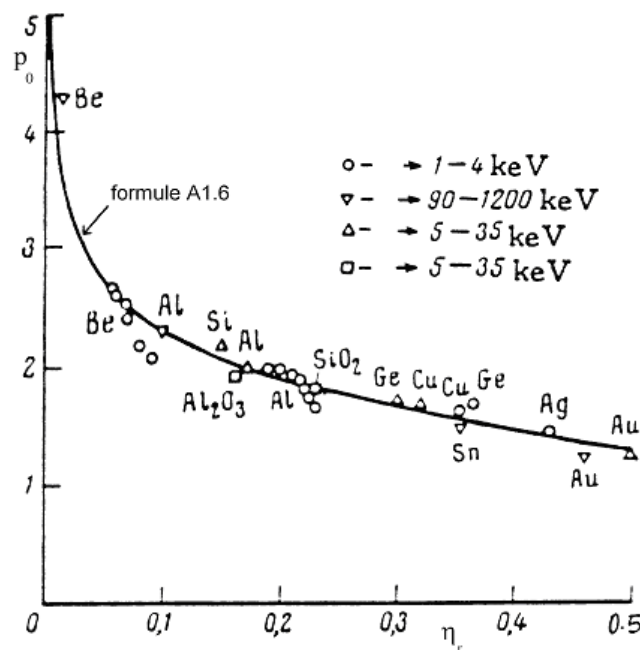


Figure A1 : Relation entre p_0 et η_r ; $4 \leq Z \leq 79$; $1 \leq E_0 \leq 1200 \text{ keV}$ d'après [Ref. A3].

Références bibliographiques de l'annexe 1 :

[Ref. A1] Fitting, (1973) Sov. Phys. Solid State, **14**, 2919

[Ref. A2] Vyatskin (1967), Radio Eng. & Electron. Phys., **12**, 1526

[Ref. A3] Vyatskin (1973), Radio Eng. & Electron. Phys., **18**, 1238

ANNEXE 2. ENERGIE POTENTIELLE DU POLARON

Le milieu ne contenant pas d'autres charges que q , le développement du terme de divergence conduit à la relation suivante qui montre que la création des charges de polarisation autour de q est due au gradient non nul de susceptibilité :

$$\rho_p = -\frac{\epsilon_0}{1+\chi} \vec{E}_M \cdot \vec{\nabla} \chi \quad \text{A2.1}$$

En appliquant le théorème de Gauss, le champ résultant de la charge q et des charges de polarisations $Q_{\text{pol}}(r)$ apparaissant sur la sphère de rayon r s'écrit :

$$E(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon r^2} + \frac{Q_{\text{pol}}(r)}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{A2.2}$$

On peut donc écrire :

$$\rho_p = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon(r)} \vec{E}(r) \cdot \vec{\nabla} \epsilon(r) \equiv \frac{dQ_{\text{pol}}(r)}{4\pi r^2 dr} \quad \text{A2.3}$$

où la fonction $\epsilon(r) = \epsilon_0(1 + \chi(r))$ permet de tenir compte d'une variation spatiale de la permittivité.

La relation A2.2 permet d'écrire :

$$dQ_{\text{pol}}(r) = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon(r)} \left(\frac{q}{\epsilon} + \frac{Q_{\text{pol}}(r)}{\epsilon_0} \right) d\epsilon(r) \quad \text{A2.4}$$

dont l'intégration donne :

$$Q_{\text{pol}}(r) = \frac{A}{\epsilon(r)} - \frac{q\epsilon_0}{\epsilon} \quad \text{A2.5}$$

où la constante d'intégration A est déterminée en prenant la condition ϵ uniforme, les charges de polarisation n'apparaissent alors pas et on a donc : $A = \epsilon_0 q$.

$$Q_{\text{pol}}(r) = q\epsilon_0 \left(\frac{1}{\epsilon(r)} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad \text{A2.6}$$

L'énergie potentielle qui résulte de l'interaction entre la charge q et les charges de polarisation est :

$$W = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{r_2}^{r_1} \frac{\rho_p(r)}{r} 4\pi r^2 dr = \frac{q^2}{4\pi} \int_{r_2}^{r_1} \frac{d[1/\epsilon(r)]}{r} \quad \text{A2.7}$$

L'intégration par parties de cette expression donne :

$$W = \frac{q^2}{4\pi} \left[\frac{1}{\varepsilon(0)r_2} - \frac{1}{\varepsilon(\infty)r_1} \right] + \frac{q^2}{4\pi} \int_{r_2}^{r_1} \frac{1}{\varepsilon(r)r^2} dr \quad \text{A2.8}$$

Si on considère que les charges de polarisation se situent toutes sur une sphère de rayon r_p appelé "rayon du polaron", on a alors :

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(\infty) \text{ pour } r < r_p$$

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(0) \text{ pour } r > r_p$$

Et l'énergie potentielle du porteur de charge entouré des charges de polarisation est donnée par :

$$W = -\frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right] \frac{q^2}{r_p} \quad \text{A2.9}$$

ANNEXE 3. PRECISION DES MESURES

La mesure, sur chaque voie de l'oscilloscope, des courants d'influence et secondaire se fait sur 1000 intervalles de temps égaux Δt . Si t désigne la durée d'un tir, on a $m = t / \Delta t$ intervalles utilisés pour les mesures de chaque signal, le reste étant utilisé pour la calibration du bruit. Dans la majorité des expériences, le temps de tir est choisi tel que $m = 500$.

Soit ψ_0 la fluctuation de l'intensité mesurée sur un intervalle de temps Δt . La fluctuation sur un intervalle $n\Delta t$ sera $\psi_n = \psi_0 / \sqrt{n}$.

En effet, considérons qu'un tir entier est constitué de p mesures successives donnant I_i avec $1 \leq i \leq p$.

La moyenne de ces p mesures est :

$$p\bar{I} = \sum_{i=1}^p I_i \quad (\text{A3.1})$$

et la moyenne quadratique :

$$p\overline{I^2} = \sum_{i=1}^p I_i^2 \quad (\text{A3.2})$$

La dispersion s'écrit alors :

$$\psi^2 = \overline{I^2} - \bar{I}^2 \quad (\text{A3.3}).$$

Si l'on regroupe les mesures par paquet de n avec p/n paquets ainsi formés (p/n entier), la moyenne de l'intensité dans chaque paquet j s'écrit :

$$n\bar{I}_{n,j} = \sum_{i=jn+1}^{(j+1)n} I_i \quad (\text{A3.4})$$

La moyenne des $\bar{I}_{n,j}$ est :

$$\frac{p}{n} \bar{\bar{I}}_n = \sum_{j=0}^{p/n-1} \bar{I}_{n,j} \quad (\text{A3.5})$$

et la moyenne quadratique :

$$p \overline{\bar{I}_n^2} = \sum_{j=0}^{p/n-1} \bar{I}_{n,j}^2 \quad (\text{A3.6})$$

La dispersion s'écrit alors :

$$\psi_n^2 = \overline{I_n^2} - \overline{I_n}^2 \quad (\text{A3.7})$$

En remplaçant (A3.4) dans (A3.5), on obtient :

$$\overline{I_n} = \bar{I} \quad (\text{A3.8})$$

Et en remplaçant (A3.4) dans (A3.6), on obtient :

$$\overline{I^2} = \frac{1}{n} \overline{I^2} + \frac{2}{np} \left[\sum_{j=0}^{p/n-1} \left(\sum_{\substack{q < q' \\ q+q'=j}}^n I_{jn+q} I_{jn+q'} \right) \right] \quad (\text{A3.9})$$

La dispersion s'écrit donc :

$$\psi_n^2 = \frac{1}{n} \overline{I^2} - \bar{I}^2 + \frac{2}{np} \left[\sum_{j=0}^{p/n-1} \left(\sum_{\substack{q < q' \\ q+q'=j}}^n I_{jn+q} I_{jn+q'} \right) \right] \quad (\text{A3.10})$$

Or, dans un bloc j , on a $\frac{n(n-1)}{2}$ termes $I_{jn+q} I_{jn+q'}$ et il y a p/n valeurs de j allant de 0 à $p/n - 1$. La double somme de l'expression (A3.10) se simplifie et permet d'écrire la dispersion sous la forme :

$$\psi_n^2 = \frac{\overline{I^2}}{n} - \bar{I}^2 + \frac{n-1}{n} \overline{I I'} \quad (\text{A3.11})$$

où $I = I_{jn+q}$ et $I' = I_{jn+q'}$.

Il a été observé que les fluctuations d'intensités mesurées sont principalement dues au bruit de la chaîne de mesure. Les fluctuations de l'intensité du faisceau primaire sont négligeables. On prendra donc comme valeur moyenne $\bar{I} = 0$. Si p est très grand, le terme $\overline{I I'}$ est proche de 0. Ce qui nous amène à l'expression de la fluctuation suivante :

$$\psi_n = \frac{\sqrt{\overline{I^2}}}{\sqrt{n}} \quad (\text{A3.12})$$

La fluctuation des intensités détectées sur le porte-échantillon et sur le détecteur d'électrons secondaires sont étudiées en détail dans les conditions expérimentales les plus "sévères" c'est-à-dire $I_0 \approx 10$ pA et $t_{\min} = 0.01$ s. Gardant I_0 constant et multipliant la base de temps par un facteur n , le temps d'injection devient $t = n t_{\min}$ et $\Delta t = n \Delta t_{\min}$. Chaque mesure sur l'intervalle de temps Δt est équivalente à une seule sur n intervalles Δt_{\min} . On a alors la fluctuation qui décroît selon \sqrt{n} . D'une manière identique, en gardant le temps d'intervalle minimum t_{\min} , et

en augmentant l'intensité du faisceau primaire par un facteur n , on fait baisser la fluctuation d'un facteur \sqrt{n} . Le tableau A3.1 donne, en fonction de n , les fluctuations observées expérimentalement et celles calculées.

Tableau A3.1 : Dépendance de ψ avec n

n	1	5	10	30	60	100	250	400
$\psi_{\text{exp.}}$	1.8	1.6	1.3	0.55	0.33	0.25	0.11	0.08
$\psi_{\text{calc.}}$	1.8	0.8	0.6	0.33	0.23	0.18	0.11	0.09

Pour $n = 5, 10$ et 30 , la décroissance de la fluctuation est inférieure à celle espérée. Cela est dû à une légère modulation du bruit qui introduit un terme constant sur la fluctuation.

La précision sur le rendement électronique secondaire σ s'exprime de la manière suivante :

$$p_{\sigma} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \left| \frac{I_{IC}}{I_0} \right| (p_{IC} + p_{SB}) = |1 - \sigma| (p_{IC} + p_{SB}) \quad (\text{A3.13})$$

où $p_{IC} = \Delta I_{IC} / |I_{IC}|$ et $p_{SB} = \Delta I_{SB} / I_{SB}$ sont les précision sur les mesures de courants.

Précision sur σ_0

Deux situations sont à considérer :

- I_{IC} et I_{SB} varient continûment durant le tir
- I_{IC} et I_{SB} présentent un plateau au début de l'injection jusqu'à une dose injectée D_m puis varient.

Dans le premier cas, le rendement intrinsèque σ_0 est obtenu en extrapolant à $t = 0$ la courbe $\sigma(t)$ (expression (IV.4)). La fluctuation ψ des mesures étant la même $\psi = \Delta I_{IC} = \Delta I_{SB}$, l'expression (A3.13) devient :

$$p_{\sigma_0} = |1 - \sigma_0| \psi \left(\frac{1}{I_{IC}(t=0)} + \frac{1}{I_{SB}(t=0)} \right) \quad (\text{A3.14})$$

Avec $I_0 = 10$ pA et $t_{\min} = 0.01$ s., on a $\psi = 1.8$ pA d'après le tableau (A3.1). En prenant le cas où $\sigma_0 \approx 5$, on a $|I_{IC}| \approx 4 I_0$ et $I_{SB} \approx 5 I_0$. On obtient $p_{\sigma_0} \approx 32$ %. La précision est très faible.

Dans le second cas, le rendement intrinsèque σ_0 était constant jusqu'à D_m . Il est possible de moyenniser les intensités sur n intervalles de temps Δt avec $n = m D_m / D_{\text{totale}}$. Les fluctuations d'intensités sont alors réduites d'un facteur \sqrt{n} . Avec $\sigma_0 \simeq 2$, $I_0 = 10$ pA, soit $|I_{IC}| \simeq I_0$ et $I_{SB} \simeq 2 I_0$, et $D_m = \frac{1}{2} D_{\text{totale}}$ ($n = 250$), la précision obtenue est d'environ 1.7 % ce qui est excellent.

Précision sur σ_{st} et/ou σ_{sc} .

Lorsque le régime stationnaire est atteint, la réponse du matériau est plate avec un rendement σ qui approche de l'unité. Le courant d'influence est alors proche de zéro et le courant secondaire est presque égal au courant primaire. Ces états stationnaires sont atteints après des doses injectées de quelques pC. Pour une injection de 10 pC, on peut considérer que l'état stationnaire est caractérisé par les $n \simeq 400$ derniers intervalles de temps du tir. D'après le tableau (A3.1), la fluctuation observée est alors égale à 0.08 pA. Un état stationnaire caractérisé par $\sigma_{st} = 1.03$ (voir figure V.18), correspond à $|I_{IC}| \simeq 0.03 I_0$ et $I_{SB} \simeq 1.03 I_0$. Avec $I_0 = 500$ pA, la précision obtenue est de 0.02 %.